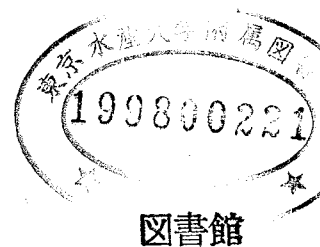


トランスグルタミナーゼ製剤および牛血漿粉末を添加した練り製品の品質に関する研究

著者	阿部 洋一
学位授与機関	東京水産大学
学位授与年度	1997
URL	http://id.nii.ac.jp/1342/00000750/

トランスグルタミナーゼ製剤および牛血漿粉末を
添加した練り製品の品質に関する研究

阿 部 洋 一



1997

目 次

	頁
第1章 序章・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	(1)
1. 冷凍すり身の開発	1
1) 背景	1
2) 原理の発見	1
2. 産業としての冷凍すり身	2
1) 企業化	2
2) その後の展開と経過	2
3) 冷凍すり身の品質の現状	5
4) 品質改良剤について	6
3. 本研究の目的	7
1) トランスグルタミナーゼ製剤と牛血漿粉末について	7
2) 破断強度と破断凹みの測定方法	9
第2章 トランスグルタミナーゼ製剤を添加したスケトウダラの 二段加熱ゲルの品質・・・・・・・・・・・・・・・・	(14)
1. 緒言	14
2. 実験方法	14
1) 供試冷凍すり身	14
2) 二段加熱ゲルの調製	15
3) 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの測定	15
4) ゲル強度およびゲル剛性の計算方法	15
5) SDS-尿素-メルカプトエタノール混液による二段加熱ゲルの 可溶化と可溶化率の測定	16
3. 実験結果	16
1) 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みに対するTGase製剤 添加量の影響	16

2) 予備加熱にともなう二段加熱ゲルの破断強度と破断凹み の変化とTGase製剤添加の影響	16
3) TGase製剤を添加した二段加熱ゲルのゲル強度とゲル剛性	21
4) 二段加熱ゲルの物性に及ぼす TGase製剤と乳酸カルシウ ムの影響の比較	25
5) SDS-尿素-メルカプトエタノール混液に対する二段加熱ゲ ルの可溶化率	25
4. 考察	27

第3章 等級の異なるスケトウダラ冷凍すり身にトランスグルタミ ナーゼ製剤を添加して調製した二段加熱ゲルの品質・・・	(29)
1. 緒言	29
2. 実験方法	29
1) 供試冷凍すり身	29
2) 二段加熱ゲルの調製	29
3) 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの測定	29
4) ゲル強度およびゲル剛性の計算方法	30
5) SDS-尿素-メルカプトエタノール混液による二段加熱ゲ ルの可溶化と可溶化率の測定	30
3. 実験結果	30
1) 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みに対するTGase製剤 添加の影響	30
2) TGase製剤を添加して得た二段加熱ゲルのゲル強度と破 断強度	32
3) 水分量を調節した二段加熱ゲルに対するTGase製剤添加 の影響	35
4) SDS-尿素-メルカプトエタノール混液に対する二段加熱 ゲルの可溶化率	38

4. 考察	38
第4章 牛血漿粉末を添加したスケトウダラ二段加熱ゲルの品質・・(41)	
1. 緒言	41
2. 実験方法	41
1) 供試冷凍すり身	41
2) 二段加熱ゲルの調製	42
3) 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの測定	42
4) ゲル強度およびゲル剛性の計算方法	42
3. 実験結果	42
1) 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みに対するプラズマ 粉末添加量の影響	42
2) 予備加熱にともなう二段加熱ゲルの破断強度と破断凹み の変化とプラズマ粉末加の影響	44
3) プラズマ粉末を添加した二段加熱ゲルおよび直接加熱 ゲルのゲル強度とゲル剛性	48
4. 考察	51
第5章 等級の異なるスケトウダラ冷凍すり身に牛血漿粉末を添加 して調製した二段加熱ゲルの品質・・・・・・・・・・(55)	
1. 緒言	55
2. 実験方法	55
1) 供試冷凍すり身	55
2) 二段加熱ゲルの調製	55
3) 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの測定	55
4) ゲル強度およびゲル剛性の計算方法	55
3. 実験結果	56

1) 二段加熱ゲルの破断強度と破断回みに対するプラズマ 粉末添加の影響	56
2) プラズマ粉末を添加して得た二段加熱ゲルのゲル強度 とゲル剛性	59
3) 水分量を調節した二段加熱ゲルに対するプラズマ粉末 添加の影響	61
4. 考察	63
第6章 トランスグルタミナーゼ製剤または牛血漿粉末を添加して 調製した二段加熱ゲルの特徴 (66)	
1. 緒言	66
2. 実験方法	66
1) 二段加熱ゲルの物性値	66
2) 破断強度とゲル剛性の関係を示す回帰直線	66
3. 実験結果	66
1) 二段加熱ゲルにおける破断強度とゲル剛性の関係	66
2) TGase製剤を添加して調製した二段加熱ゲルにおける破 断荷重とゲル剛性の関係	68
3) プラズマ粉末を添加して調製した二段加熱ゲルにおける 破断荷重とゲル剛性の関係	68
4) TGase製剤を添加して調製した二段加熱ゲルの破断強度と ゲル剛性の関係に対する予備加熱温度の影響	70
5) TGase製剤を添加して調製した二段加熱ゲルの破断強度と ゲル剛性の関係に対する冷凍すり身の品質の影響	73
4. 考察	75
第7章 トランスグルタミナーゼ製剤または牛血漿粉末を添加した 肉糊の予備加熱と二段加熱の段階で起こる破断強度と破断	

凹みの挙動・・・・・・・・・・・・・・・・	(78)
1. 緒言	78
2. 実験方法	79
1) 供試冷凍すり身	79
2) 予備加熱ゲルおよび二段加熱ゲルの調製	79
3) 予備加熱ゲルおよび二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの測定	79
4) SDS-尿素-メルカプトエタノール混液による可溶化と可溶化率の測定およびSDS-ポリアクリルアミド電気泳動法	79
5) Mfタンパク質のサブユニット成分の定量	80
3. 実験結果	81
1) 無添加の肉糊を予備加熱および二段加熱する際に起こる破断強度と破断凹みの変化	81
2) TGase製剤を添加した肉糊を予備加熱および二段加熱する際に起こる破断強度と破断凹みの変化	82
3) プラズマ粉末を添加した肉糊を予備加熱および二段加熱する際に起こる破断強度と破断凹みの変化	84
4) 予備加熱にともなう二段加熱ゲルのMfタンパク質サブユニット組成の変化	86
4. 考察	88
 第8章 総括	 (93)
1. TGase製剤とプラズマ粉末の添加による影響	93
2. 破断強度と破断凹みの測定方法について	94
 参考文献	 (98)
 要旨	 (104)

第1章 序章

1. 冷凍すり身の開発

1) 背景 北海道の代表的多獲性魚であるスケトウダラは、昭和20年から30年にかけて年間約20～30万t漁獲されていた。その当時は、漁獲地において乾物や焼き竹輪の加工向け原料となる以外は、無頭無内臓に処理した形態(通称:ガラ)で練り製品の下級原料または増量用として生の状態で本州に輸送されていた。やがて昭和30年代になり従来の利用加工品に衰退の兆しが見える一方でスケトウダラの漁獲が徐々に増加する傾向が出てきた頃から、当初魚の加工残滓を原料としていた魚粕の製造に全魚体を原料として使用し始めた。元来、スケトウダラは鮮度低下の速い魚で漁獲地周辺以外での生鮮消費は望めず、また凍結中に起こるタンパク質変性が著しく解凍後の食味低下が著しいため、その当時は冷凍保蔵による利用がほとんどなされていなかった。

漁獲量が増加するスケトウダラ処理に対する漁業界からの要望に、北海道立水産試験所(以下、道水試と略す)の西谷らは、スケトウダラの食用化による高付加価値化を目指した。先ず当時勃興期にあった魚肉ソーセージにスケトウダラを原料として利用する試みを行い、またかまぼこの製造やフィッシュスティック(スケトウダラのフィレーをベースにしてイカや野菜を混ぜ圧縮凍結したフライ原料)を製造する試み等も行った。これら一連の研究では、いずれも加工の過程でスケトウダラをすり身化してはいたが、この段階でスケトウダラをすり身の状態で冷凍保管するという発想は生まれていなかった。その後、魚肉ソーセージ向けの増量材としてスケトウダラの塩摺りした肉を凍結したものを試作したことが発端となり、スケトウダラ魚肉の凍結保存の研究が本格的に始まった。

2) 原理の発見 魚肉の凍結による長期保蔵とそのためのタンパク質変性防止を目指した研究は、まずリン酸塩がスケトウダラ凍結肉の保水性を向上させるという知見を得た。さらに凍結魚肉の長期保存と変性抑制を目的とした添加物に関する研究が進められた。その過程で、たまたま魚肉に対して砂糖を添加して凍結し

たところ、それまでとはまったく異なる解凍肉が得られた。この魚肉の凍結時に砂糖とリン酸塩を添加することでスケトウダラ魚肉の冷凍変性を抑制できるという知見が、後の無塩すり身の開発につながった^{1,2)}。一方、加塩すり身については、池内³⁾が塩摺り肉の坐り抑制の必要性から、すでに清水⁴⁾により明らかにされていた糖類の添加による効果を利用した凍結貯蔵方法の研究へと進み、現在の製品のスタイルができたといわれる。別の視点から見れば、一方は漁業者を主体とした事情から生まれ、一方は需要者の立場に近い発想から生まれたものとそれぞれの動機は異なるものの、いずれも“糖類の添加による魚肉の耐凍性向上”という共通項を持って“冷凍すり身”が誕生した。なお、加塩すり身の製造には高度な技術力を必要とし、無塩すり身に比べて品質的に安定させることが難しいことから“特注品”扱いとされているのが現状である。

2. 産業としての冷凍すり身

1) 企業化 冷凍すり身は、北洋産多獲性魚高度利用化研究の一環として、昭和34(1959)年にその製造技術が発明され特許出願⁵⁾された。北海道において開発された冷凍すり身は、昭和35(1960)年に網走市等で企業化された¹⁾が、当時の製造マニュアルは極めて初歩的な内容で、生産に関わる量的および質的な検討が充分ではなく、実際は工場現場の試行錯誤によっていた。阿部^{*}は原料の管理条件から水晒し方法に至るまでを徹底に検討し、初めて冷凍すり身の企業化に成功した。企業化当初はその販売普及にかなりの障害があったが、魚肉ソーセージの原料に起用されるに至り、冷凍すり身製造が産業として成り立つこととなった。また、この頃から船上におけるすり身のテスト生産も始まり、やがて船上において生産されたすり身は洋上すり身、北海道各地等で生産されたすり身は陸上すり身と呼ばれるようになった。

2) その後の展開と経過 昭和40年代になって洋上および陸上での生産量が増加するに伴い、冷凍すり身は練り製品の安定した原料として認知され、広く利用さ

* 阿部十良((株)阿部十良商店)：私信

れるようになった。かくして、冷凍すり身の開発が練り製品業界に対する原料供給体制に一大変革をもたらし、結果として練り製品の大幅な増産体制を助長し、年間生産量 100 万 t を誇る一大水産加工品として、わが国における動物性タンパク質食品の供給に大いに貢献することとなった。このことが、冷凍すり身をしてわが国の戦後の食品業界においてインスタントラーメンと並ぶ二大発明と呼ばれる由縁である。

爾来、わが国における冷凍すり身の生産は順調に伸び、昭和51(1976)年には洋・陸上を合わせて約42万 t が生産された。しかし、昭和52(1977)年にいわゆる200カイリ専管水域規制、そしてその後の資源ナショナリズム的な発想の台頭により漁獲規制が強まり、ソ連(当時)海域における北転船の漁獲減少による陸上すり身の減産、ベーリング海域における洋上すり身生産の協同事業(Joint venture : 通称 JV)化、その後のアメリカやロシアなどによるすり身生産事業化政策等によるJVからの撤退と洋上すり身も減産を余儀なくされ、近年におけるわが国の冷凍すり身生産量は約13万 t (1996) にまで落ち込んでいる(Fig. 1-1参照)。

一方、冷凍すり身の生産拠点はいまや世界に広がり、スケトウダラ以外の魚種も含め、1996年における全世界の冷凍すり身総生産量は約51万 t (推定)に拡大している(Table 1-1 参照)。

現在世界で生産される冷凍すり身の大半の消費先はわが国の練り製品業界であり、そこで消費されているスケトウダラの冷凍すり身は洋上すり身と陸上すり身に大別される。一般に洋上すり身は原料となる魚の鮮度の優位さからSA, FA級の上級品、陸上すり身は2級品に代表される低級品として分類される。しかし実際には、洋上すり身においては、SA, FA, AA 級等の上・中級品が主体となるものの、KA, RA, RB級等の二番肉と呼ばれる低級品も生産されている。また、北海道産の陸上すり身においても恵まれた原料魚が入手できる場合には上級品の生産も行われる。ただし、同じ上級品でも洋上すり身と陸上すり身ではそれぞれのゲル形成能が異なり、必ずしも同列で比較できるわけではない。このことは、洋上の二番肉と陸上すり身の低級品との間でも同様である。しかし、一般に洋上すり身は水分が少ないことから陸上すり身に比べて加水量を増しやすいという利点があり

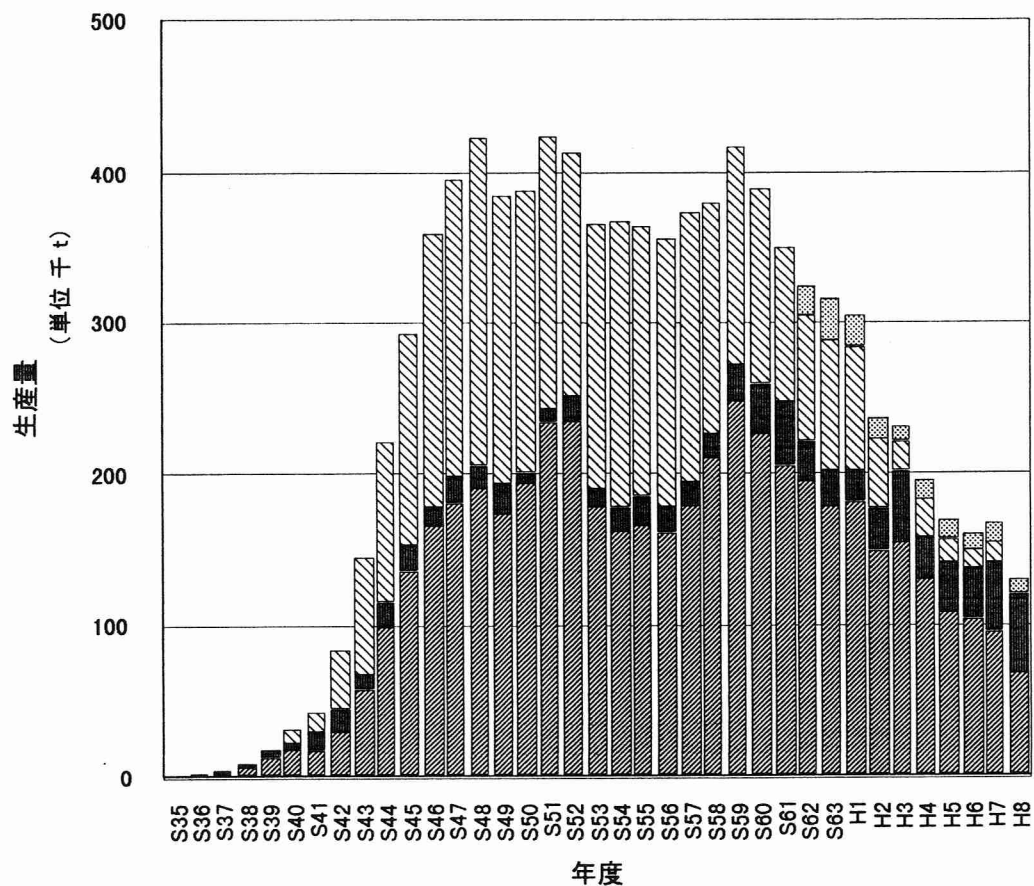


Fig. 1 国産冷凍すり身生産量推移

- 陸上すり身 (スチウダラ)
- 陸上すり身 (その他)
- ▨ 洋上すり身 (スチウダラ)
- ▨ 洋上すり身 (その他)

* H8 洋上の生産量は業界推定値

** S44以降は水産物流通統計

***S36-S43は水産庁および北海道冷凍魚肉協会(現・全国冷凍すり身協会) 統計

Table 1-1 1996年 世界の冷凍すり身生産量

(単位: t)

魚種	種別		生産量	小計	計
スケトウダラ	国内	洋上	5,000	75,000	
		陸上	70,000		
	海外	米国 洋上	89,000	204,700	
		陸上	72,000		
		ロシア 洋上	20,700		
		中国 洋上	1,000		
	韓国 洋上	22,000		279,700	
その他のすり身	国内	南ダラ・ホキ 洋上	8,000	57,700	
		ホッケ 陸上	32,500		
		イシ・ホバ 陸上	6,000		
		秋サケ 陸上	2,200		
		ヒゲダラ・ワラス等 陸上	9,000		
	海外	米国 ヘイク(PW)	29,000	172,300	
		ホッケ・ニジ等	3,000		
		カナダ ヘイク(PW)	1,000		
		アルゼンチン 南ダラ・ホキ	23,600		
		チリ 南ダラ・ホキ	7,000		
		アジ	7,000		
		韓国 タチウオ	20,000		
		タイ トヨ・ニベ等	63,000		
		マレーシア	1,500		
		インドネシア	200		
		インド	1,000		
		香港	10,000		
		中国	2,000		
		ベトナム	2,000		
		ミャンマー	2,000		
		すり身合計			

日刊シーフーズ・ニュース (1996. 01. 19)

重用されている。また、冷凍すり身の用途として、上級品は主に板付きかまぼこ、中級品はちくわ等、低級品は揚げ物向けという通説があるが、必ずしも用途が限定される訳ではない。しかしながら、上級品になるほど色調・夾雑物の面やゲルの物性面で優れることが要求される。

3) 冷凍すり身の品質の現状 かつてわが国の大手水産会社が船上で生産した冷凍すり身と現在の米国企業が船上で生産するものでは、同じ漁場の原料を使用しながら、品質的に米国船で作られたものの評価が明らかに低い。この事実は、すり身の品質が原料の鮮度以外にも多くの要因の影響を受けることを示唆している。一方、ロシア海域における漁場制限等により原料事情が悪化した北海道産の陸上すり身の品質も以前より低下しているといわれる。かくして、数量的には確保が可能であるとしても、前述のような供給源の世界的な拡大により生じた

冷凍すり身の品質のバラツキや製造技術上の経験不足等に起因する品質の低下が、わが国の練り製品メーカーにとって大きな障害になっている。それゆえ、このような原料事情下においてもなおより良質な練り製品を生産する技術の開発が重大なテーマであり、併せて各種の品質改良剤の開発研究がより盛んに行われる理由であると思われる。

4) 品質改良剤について 従来より品質改良剤と称して市販されるものは多種類あり、その大半は弾力増強もしくは色調改善を目的としている。練り製品の品質上の大きな特徴である弾力は練り製品独特の食感上の表現で“あし”と呼ばれる。“あし”は練り製品の評価対象として重要なことから、練り製品メーカーは弾力の増強や質的な改良に高い関心を持ち続けている。また、弾力と関連した肉糊(塩摺り肉)の加熱特性として“坐り”および“戻り”と呼ばれる現象がある。すなわち、坐りとはある一定の低い温度帯で一定時間加熱(予備加熱)した状態で起こる潜在的なゲル化能のことで、予備加熱後に高温(中心温度が75℃以上になるような温度)で加熱することにより予備加熱を行わずに高温で加熱したものに比べて著しく強い弾力を発現する現象について名付けられた。一方、戻りとは高温帯で加熱するにも関わらず、得られるゲルの弾力が弱まる現象について名付けられ、多くの場合は60℃付近の温度帯(いわゆる戻り温度帯と称している)を通過する時に起こる⁶⁾ことが知られており、元来ゲル形成能力の弱い魚を原料とした場合に起こり易い。また、産業界においては、いわゆる戻りと呼ばれる現象の中に、加熱によりゲル化し十分な弾力が形成されても冷却保管(数時間から数日経過)後にその弾力が低下する場合も知られている。それゆえ、これらをも含めて戻りと呼ぶかどうかについてはなお明らかではない。坐りと戻りの現象は、魚種によってその現れ方に差があり、またその程度も原料魚の漁獲時期・成長度・大きさ・鮮度および漁法などによりさまざまであると言われる。産業界においては、坐りの利用と戻りの抑制が大きな課題とはなるが、弾力増強剤の効果はそれらに対してのみに限定されるわけではない。産業界において利用されている弾力増強剤としては、澱粉・植物性タンパク質・ゼラチンおよび卵白のような副

原料として位置付けられているものと、縮合リン酸塩・臭素酸カリウム・Lアスコルビン酸ナトリウムおよび炭酸カルシウム等のように食品添加物として位置付けられるものとに大別される。副原料の場合はそれ自体がゲル化する能力をある程度保有しているのに対し、添加物の方はそれ自体でのゲル形成能はなく、ゲル化の助剤として作用すると考えられている。なお、ゲル化能を持つ副原料の使用法と練り製品の品質への影響については、多くの経験から実用上不便のない程度に知見が体系化されている。ただし、その知見は製造メーカーにおける官能に基づく試験が中心になっており、最近に至りようやくその作用機構に関する学術的視点からの検討^{7,8)}もなされるようになった段階である。

3. 本研究の目的

1) **トランスグルタミナーゼ製剤と牛血漿粉末について** かまぼこは魚肉に食塩を添加し、搗り潰した肉糊を加熱することにより得られる。産業上ではかまぼこ製造に関してある程度の技術体系化がなされているといわれるが、前述の坐りや戻りを含め、かまぼこのできる仕組み、すなわちゲル化機構そのものについては未知の部分が多い。ゲル化の機構については、1985年、沼倉らにより魚肉の塩摺り肉(肉糊)のゲル形成とミオシン重鎖(MHC)の多量化反応との関連が初めて報告された⁹⁾。さらに1990年、関らによって、MHCの多量化反応は肉糊中に内在するトランスグルタミナーゼ(以下、TGase)によって進行するという説¹⁰⁾が提案された。そしてこれに應えるかのように、味の素(株)よりかまぼこの品質改良剤(弾力強化剤)として、TGaseを主成分とする製剤(トランスグルタミナーゼ製剤：以下、TGase製剤)が、広く市販されるようになった。本剤のTGaseはバクテリア由来のもので魚肉に内在するTGaseとは起源が異なり一部の性質上に差があるといわれているが、リジンの ϵ -NH₂とグルタミンの γ -COOH間のイソペプチド結合生成による架橋形成で弾力増強を期待する点は同じである¹¹⁾。しかし、スケトウダラの冷凍すり身からかまぼこを作る際の品質への影響について十分な検討が未だなされていない。

また、近年スケトウダラに代る冷凍すり身の一つとして、北米太平洋岸で漁獲

されるパシフィック・ホワイティングを原料魚とした冷凍すり身が生産され出した。その肉質は寄生虫に由来するプロテアーゼの影響により劣化する¹²⁾といわれているが、その製品化にあたっては牛血漿粉末(以下、プラズマ粉末)の添加が有効である^{13,14)}と報じられた。これは、プラズマ粉末がこの寄生虫に由来するプロテアーゼに対するインヒビターとして作用するためである^{14,15)}といわれているが、この問題に関する研究は未だ十分ではない。なお、プラズマ粉末は、以前からかまぼこの弾力増強剤として市販されてきた歴史¹⁶⁾があるが、血液由来の物質としてのイメージが水産練り製品業界に受け入れられず、普及しなかった経緯がある。しかし、パシフィック・ホワイティングのすり身に使用されて以来、再び弾力増強剤として有効利用する可能性が見直されつつある。また、血漿中には血液凝固因子である TGaseが含まれているという知見¹⁷⁾があり、それが弾力増強に関与していることも考えられる。しかし、プラズマ粉末の添加がゲルの品質に及ぼす影響、およびその使用条件等に関する検討が十分でなく、したがって産業的評価もまた確立していない現状にある。

そこで本研究では、スケトウダラ冷凍すり身からかまぼこを調製する際に市販のTGase製剤またはプラズマ粉末を添加し、それらがかまぼこのゲル形成に及ぼす影響について検討することを目的とした。その際、特に次のことに留意した。

一般に市販されている冷凍すり身にはさまざまな等級がある。しかし、それらの等級に対する明確な基準がなく、各製造メーカーが自主的な判断基準によって格付けをしている。また、各メーカーにより製造工程上の相違のほかにすり身に対する添加物の種類や添加量に独自の判断がされるなど製造条件がさまざまに異なるために、同じ等級のすり身の間でもその品質に格差が見受けられる。したがって、添加物の品質に対する影響を明確にするためには、原料、製造工程、糖類やリン酸塩の添加量などが明確であるすり身を試料とすることが必要である。しかし、現段階において、通常市販されている冷凍すり身について、そのすり身の履歴を明確に把握することは非常に難しい。

それゆえ本研究では、先ず初めに、筆者が所属する工場にて製造した由来の明

確なスケトウダラ冷凍すり身に市販のTGase製剤を添加してかまぼこを調製し、TGase製剤がかまぼこのゲル形成に及ぼす影響を検討した。また、添加物が低級品の品質向上を目的として使用される趣旨を考え、2級品の冷凍すり身を試料とした。なお、このかまぼこを製造するにあたって、肉糊の温度管理と物性に影響する要素を極力少なくする必要があると考え、解凍および粗摺り等での温度上昇を避ける目的とリン酸塩の影響を除外するためにあえて加塩すり身を使用した。次の段階では、市場に流通するさまざまな等級のスケトウダラ冷凍すり身からTGase製剤を添加してかまぼこを調製し、TGase製剤が及ぼす影響について比較検討した。

さらに、同様の手順にて、プラズマ粉末がかまぼこのゲル形成に及ぼす影響について検討を行った。

2) 破断強度と破断凹みの測定方法 本研究を行うにあたって実用的な見地に立った研究方法として、練り製品業界において従来最も広くかまぼこ品質評価の尺度として使用されてきた破断強度と破断凹みを測定し、かまぼこゲルの物性に及ぼす添加物の影響を検討した。すなわち、わが国における伝統的なかまぼこの物性に関する評価法は、かまぼこにプランジャーを押し込み、その際に起こるゲルの歪みに対する応力を測定する原理によっており、一般的には破断時における押し込み荷重とプランジャーの進入距離を計測し、それぞれ破断強度および破断凹みと称している。従来の大半の研究では、破断強度あるいは破断時の荷重と凹みを掛け合わせた値であるゲル強度を用いてかまぼこの物性を評価する場合が多い。また、それらの研究報告の多くは、温度や時間を一定にした条件下で調製したかまぼこゲルの物性値について検討したものである。しかし、肉糊の潜在的なゲル形成力や添加物を含んだ肉糊のゲル形成力を厳密に比較するには、一定条件下の物性値のみの検討では無理がある。より厳密な判断をするためには、後述するようにさまざまな温度において予備加熱して調製したかまぼこの経時的な変化を追跡する必要がある。

さらに、冷凍すり身からかまぼこを調製し破断強度と破断凹みを測定する場合

には、かまぼこの調製条件や測定条件が測定値に影響を与える。そこで、かまぼこの調製条件が各研究ごとに相違することを避けるために、本研究では産業界で最も一般的と思われる 社団法人 全国すり身協会技術研究所で採用されている全国すり身統一検査法¹⁸⁾ (以下、統一検査法)を採用した。ただし、この統一検査法では直接加熱ゲル(予備加熱を行わずに 90℃で加熱したかまぼこ)の破断強度と破断凹みを測定して品質評価をしている。しかし本研究では前述のように、すり身の潜在的ゲル化能を考慮して品質評価をすべきと考え、肉糊のゲル形成における予備加熱温度の影響を調べた。すなわち、TGase製剤やプラズマ粉末を使用する際の実用的な至適条件を把握するため、肉糊を10～90℃に及ぶいろいろな予備加熱温度下で加熱し、経時的にその一部からかまぼこ(主に、二段加熱ゲル)を調製して、破断強度と破断凹みの経時的な変化を調べた。そして、その結果から破断強度と破断凹みが最大値に達するときの製造条件や品質を読み取り、成果を論ずることとした。また、採用した破断強度と破断凹みの値は、1検体につき5～12点の測定を行った平均値とした。

産業界においては、従来から破断凹みの高い(プランジャーの進入距離が大きい)ものほどかまぼこの品質が良いと評価する傾向があり、破断強度のみならず破断凹みへの関心が著しく高い。しかし、破断強度と破断凹みの値をすり身の品質評価に適用する上で絶対的で明確な見解がないことも事実である。一般的に、破断強度は硬さという比較的理解しやすい尺度となるが、もう一方の尺度として破断凹みの意味は曖昧であり、最終的な品質評価をするためには官能評価によるいわゆる食感(歯切れ)の良し悪しを併用するのが実情である。そこで、本研究では破断強度を破断凹みで割った値(本論文では、ゲル剛性と称する)が下記のような根拠から食感と密接な関連を持つ要素となり得ると考え、測定時点におけるかまぼこ(二段加熱ゲル)のもう一つの特異的な尺度として検討に加えた。

構造物、機械要素や材料試験片など一定の形状をなした弾性体に外力 F [N]を加えて、着力点(外力を加えた点)において変位 U [m]が生じたとき、変位に対

する外力の比 K [N/m]

$$F = K \cdot U$$

を機械力学¹⁹⁾では剛性(stiffness)と定義し、ばね定数と同意である。剛性は素材形状の効果も含めた部材の挙動を特定する概念であり、縦弾性係数(ヤング率)や横弾性係数(せん断弾性係数あるいは剛性率)は純粋に素材の性質を特定する概念である。したがって、本試験のような材料試験機によって観測される荷重と試験片変形量との単純比は剛性またはばね定数となる。

仮に、試験片断面が一様でかつ断面に対し均一に荷重することが可能ならば、以下のことがいえる。

荷重 F [N]を試験片面積 S [m²]で割れば、内部の応力 σ [N/m²]に換算でき、

$$\sigma = F / S$$

さらに、変形量 U [m]を試験片長さ L [m]で割れば、歪み ϵ [m/m]に換算できる。

$$\epsilon = U / L$$

このとき、弾性係数 E [N/m²]は次の式で定義される。

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

したがって、弾性係数 E と剛性 K との関係は次式で表される。

$$K = \frac{F}{U} = \frac{\sigma \cdot S}{\epsilon \cdot L} = E \cdot \frac{S}{L}$$

すなわち、物性である弾性係数 E に形状係数(S/L)を掛けた値が剛性 K の概念である。逆に、剛性を形状係数で割って形状の影響を除いた挙動が、素材特有の弾性係数であるといえる。

本研究において新たに定義した“ゲル剛性”は変位に対する外力の比を示し、破断時における単位当たりの力を意味することから、各種条件で調製されるかまぼこの食感と密接な関連を持つ特性の一つとして品質の評価に利用した。また、これらの数値による品質評価を補足するために、統一検査法に従った官能検査も行った。

すでに加藤²⁰⁾によって報じられたように、スケトウダラのすり身を塩とともに摺る(いわゆる塩摺り)過程では、筋原繊維タンパク質(Mfタンパク質)とNaClは反

応しないことが重要であり、結果的に塩摺り自体がかまぼこの品質に悪い影響をもたらさないことが必要条件である。言い換えれば塩摺りとはタンパク質化学的な変化を伴わないことを必要条件としたすり身とNaClの混合を果たす工程であることが明らかになっている。しかし、かくして得られた肉糊を加熱する過程では、Mfタンパク質とNaClの間にはより急激な反応が起こる。すなわち、タンパク質の凝集と多量化の反応が起こり、この反応が肉糊のゲル化につながることを、沼倉²¹⁾や船津ら^{22, 23)}によって示されている。また、ゲル化をともなうMfタンパク質、特にこの中の主要成分であるミオシン重鎖(MHC)の多量化反応は、温度と時間に大きく依存している事実も明らかである。したがって、スケトウダラのすり身を原料としてかまぼこを製造し、製品の弾力を論ずるにあたっては、それぞれのゲル化条件下においてゲル形成能の経時的な変化を追求することが必要と考えねばならない。現在、冷凍すり身の国際規格を設定するための努力がなされているが、そのなかでかまぼこゲルの物性測定法については日本側の提唱する従来法(Punching Test)と米国側の提唱する“Torsion Geometry”法²⁴⁾の実用性についてなお議論がされている。これらはかまぼこゲルの物性測定方法について論じたもので、すり身本体の品質を直接論じたものではないが、冷凍すり身のほとんどがかまぼこ原料として利用されている現実からすると、かまぼこを調製し、そのゲルの物性値を測定してすり身の品質を評価しようとすることは当然と考える。しかし、かまぼこのゲルの物性測定法についてなお議論検討中ということは、現在行われているかまぼこゲルの物性測定による評価方法がすり身の品質評価方法として十分な実用性を備えていないためであろう。言い換えるならば、冷凍すり身が国際的な商品となった今日において、より実用的なすり身の品質評価方法をぜひとも確立する必要がある。そこで前述したようにさまざまな予備加熱条件を経て作られたかまぼこ(主に、二段加熱ゲル)の破断強度と破断凹みを測定することが、すり身の潜在的ゲル化能を考慮した実用的な冷凍すり身の品質判定法になり得ると考え、本研究を通し、かまぼこゲルの物性測定による実用的な冷凍すり身の評価方法を示すことも試みた。ある特定の条件(一定の温度と時間)下にて得られたゲルの物性値について論じた従来の研究成果の大部分は、産業的な視点か

ら定められた製造条件としては必ずしも十分な条件にならない。したがって、その点において本研究における試みはなお新しいものである。

第2章 トランスグルタミナーゼ製剤を添加した二段加熱ゲルの品質

1. 緒言

近年、冷凍すり身の生産地が世界中に広がり、各国から多種多様な魚肉の冷凍すり身が供給されている。しかし、それらの冷凍すり身の等級や品質はさまざまで、必ずしも需要者の要求を満たすものばかりとは言えない。特に品質(主に、ゲル形成能)面の不十分さやバラツキが目立ち、需要者からの不満は大きい。また、かまぼこの食感を中心とした食味と製品歩留まりに関わる水伸ばし(水の添加)の許容度が劣る点で、商品価値と製造コストの双方に問題が起っている。それゆえ、いまや低い品質のすり身からでも良質のかまぼこを製造するための技術開発が急務となっている。

一方、最近に至り、魚の塩摺り肉(肉糊)の弾力形成はMFタンパク質中のミオシン重鎖の多量化反応と関連しており、その反応は内在するTGaseにより進行するという説^{10, 25, 26, 27, 28)}が提案されている。そして、これに応えるかのように、TGaseを主成分とした製剤(TGase製剤)が、かまぼこの品質改良剤として広く市販されるようになった。そこで、第2章では、市販のTGase製剤を添加して、スケトウダラ冷凍すり身から二段加熱ゲル(かまぼこ)を製造し、その品質に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

1) 供試冷凍すり身 本研究で使用したスケトウダラ冷凍すり身の等級と性状をTable 2-1 に記載した。なお、添加物の内容と量についてはメーカーからの聞き取りによった。また、水分含量およびpHは統一検査法にしたがい測定した。

Table 2-1. Frozen surimi from walleye pollack

Grade	Product	Additives	Moisture	pH	Month of storage(-20°C)
Salted 2nd	JAPAN	Sugar: 10 % Salt: 2.5%	76.0%	6.80	2

2) 二段加熱ゲルの調製 冷凍すり身を解凍後、小型サイレントカッター((株)柳屋製作所製)で、約1分間擂潰の後、これに 0.3%TGase製剤を添加して12分間擂潰した。すり上がり後の肉糊の温度は約 9℃とした。この肉糊を折径48mmのポリ塩化ビニリデン製チューブに充填し、所定温度(10℃の気相中または 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80℃の恒温水槽中)で 所定時間(0~5時間)加熱した(予備加熱)後、さらに 90℃の水槽中で30分間加熱した(二段加熱)。また、TGase製剤無添加の二段加熱ゲルを対照とした。なお、この際に TGase 製剤を添加して調製したゲルの水分含量と無添加のそれはほぼ同程度であることから、添加によるゲルの水分含量の差は無視した。また、塩摺り肉を直接90℃で加熱して得たゲルは直接加熱ゲルと呼ぶ。

ここで使用した TGase製剤(味の素(株)製、アクティバTG-K)のメーカー規格は、TGaseが 1%、乳酸カルシウムが75%、およびデキストリン他が24%とされており、その添加量は使用書に従って 0.3%とした。肉糊に対してTGase 製剤を 0.3%加えると、乳酸カルシウムとしては 0.225%、デキストリンとしては 0.072%を添加したことになる。このレベルの乳酸カルシウムおよびデキストリンの添加は、加熱にともなう肉糊の破断強度と破断凹みの経時変化に対して大きな影響を及ぼさない^{29, 30)}ので、本論文では単にTGase製剤、またはTGaseとその他の成分を含む製剤という表現を採用することとした。

3) 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの測定 調製した予備加熱ゲルおよび二段加熱ゲルを流水で冷却後、25℃の恒温槽中に保管した。品温が25℃になったものを、厚さ25mm、直径30mmの円柱状試験片とし、レオメーター(不動工業製NRM2002J)を使用し、直径5mmの球形プランジャー(進入速度 6cm/min)で破断強度(g)と破断凹み(cm)を測定した。なお、破断強度および破断凹みの値は、1検体につき 5~12点の測定値の平均値を採用した。

4) ゲル強度およびゲル剛性の計算方法 破断強度と破断凹みから、計算によりゲル強度とゲル剛性を算出した。すなわち、破断強度と破断凹みとの積をゲル強度

(g・cm)とし、破断強度を破断凹みで割った値をゲル剛性(g/cm)とした。

5) SDS-尿素-メルカプトエタノール混液による二段加熱ゲルの可溶化と可溶化率の測定 沼倉ら⁹⁾の方法にならって求めた。すなわち、細切したかまぼこ100mgに対して5mlの2%SDS-8M尿素-2%-メルカプトエタノールを含む 20mM Tris-HCl (pH 8.0)溶液を加え、ヤマト科学(株)製、ウルトラディスパーサーLK 21型を使用してホモジナイズした。続いて100℃で2分間加熱し、さらに室温で22時間攪拌して溶解させ、10,000×gで20分間遠心分離して上清を得た。上清中のタンパク質量は、これに等量の15%トリクロロ酢酸を加え、30分間放置して沈殿させた後、10,000×gで20分間遠心分離して風乾後、1.0N NaOHに溶解し、ビウレット法により比色定量した。可溶化率は、塩摺り直後の肉糊について測定したタンパク質量を対照とし、これに対する相対値(%)として表した。

3. 実験結果

1) 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みに対するTGase製剤添加量の影響 解凍したすり身にTGase製剤を 0, 0.1, 0.2 および 0.3%添加した肉糊を30℃で予備加熱した後90℃で加熱した二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みを測定し、予備加熱時間との関係を Fig. 2-1 に示した。これによると、予備加熱の経過にともない、TGase製剤を添加したゲルの破断強度が無添加のものより常に大きな値となった。また、その最大値はいずれの添加量でもほぼ同じ値となったが、添加量が多いものほどより速やかに増加する傾向にあった。また、破断凹みは予備加熱の経過にともない無添加の場合に比べていずれも小さな値となった。TGase製剤の添加量が0.1～0.3%の範囲では、その添加量にかかわらず破断強度の最大値が変わらないことから、以下本試験における添加量を使用書どおりに0.3%に定めて行うこととした。

2) 予備加熱にともなう二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの変化とTGase製剤添加の影響 塩摺り後の肉糊を、10, 25 および 30℃で予備加熱した後 90℃で加

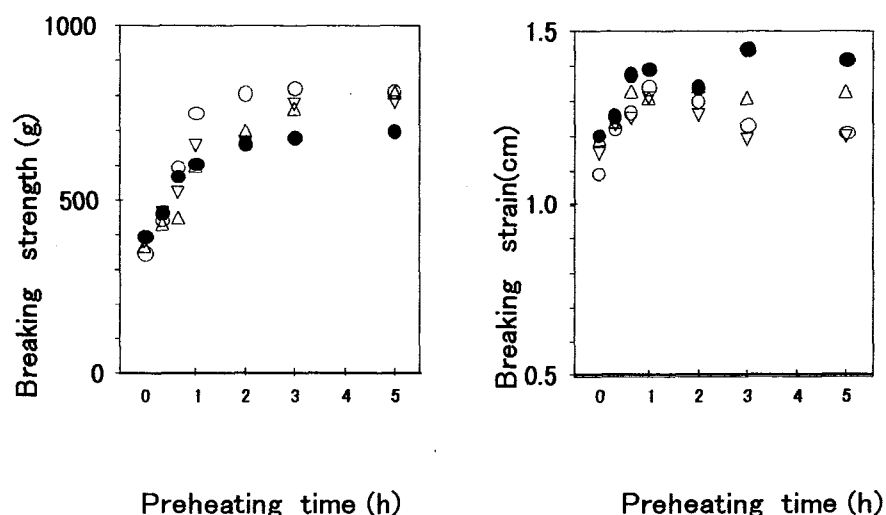


Fig.2-1 Changes in breaking strength and breaking strain of two-step heating gel prepared from salt-ground meat with a food additive containing transglutaminase as a function of preheating time.

Salted frozen surimi (2nd grade) prepared from walleye pollack was ground without (●) and with 0.1 (△), 0.2 (▽), and 0.3 (○) % of a food additive containing transglutaminase. The temperature of the salt-ground meat was maintained at 9°C or less. The salt-ground meat was stuffed into a polyvinylidene chloride tube (φ48mm) and preheated at 30°C to induce setting, followed by heating at 90°C for 30 minutes. The two-step heating gel was sliced at 25mm thickness and assessed for breaking strength(g) and breaking strain (cm) with a rheometer (Fudoh NRM2002J) using a spherical plunger (φ 5 mm).

熱した二段加熱ゲルについて、破断強度および破断凹みを測定し、予備加熱時間との関係を Fig. 2-2 に示した。これによると、TGase製剤の添加および無添加とは関わりなく、破断強度は予備加熱の経過にともない増加するが、添加したゲルの方が速く増加し、かつ大きな値に達している。一方、破断凹みは予備加熱の経過にともない、TGase製剤を添加しない方が増加傾向にあるのに対し、添加した方では初めやや増加するものの後は横ばいもしくはむしろ減少しており、その値も小さくなった。

次に、塩摺り後の肉糊を、40および60°Cで予備加熱した後90°Cで加熱した二段加熱ゲルについて、破断強度および破断凹みと予備加熱時間との関係を Fig. 2-3

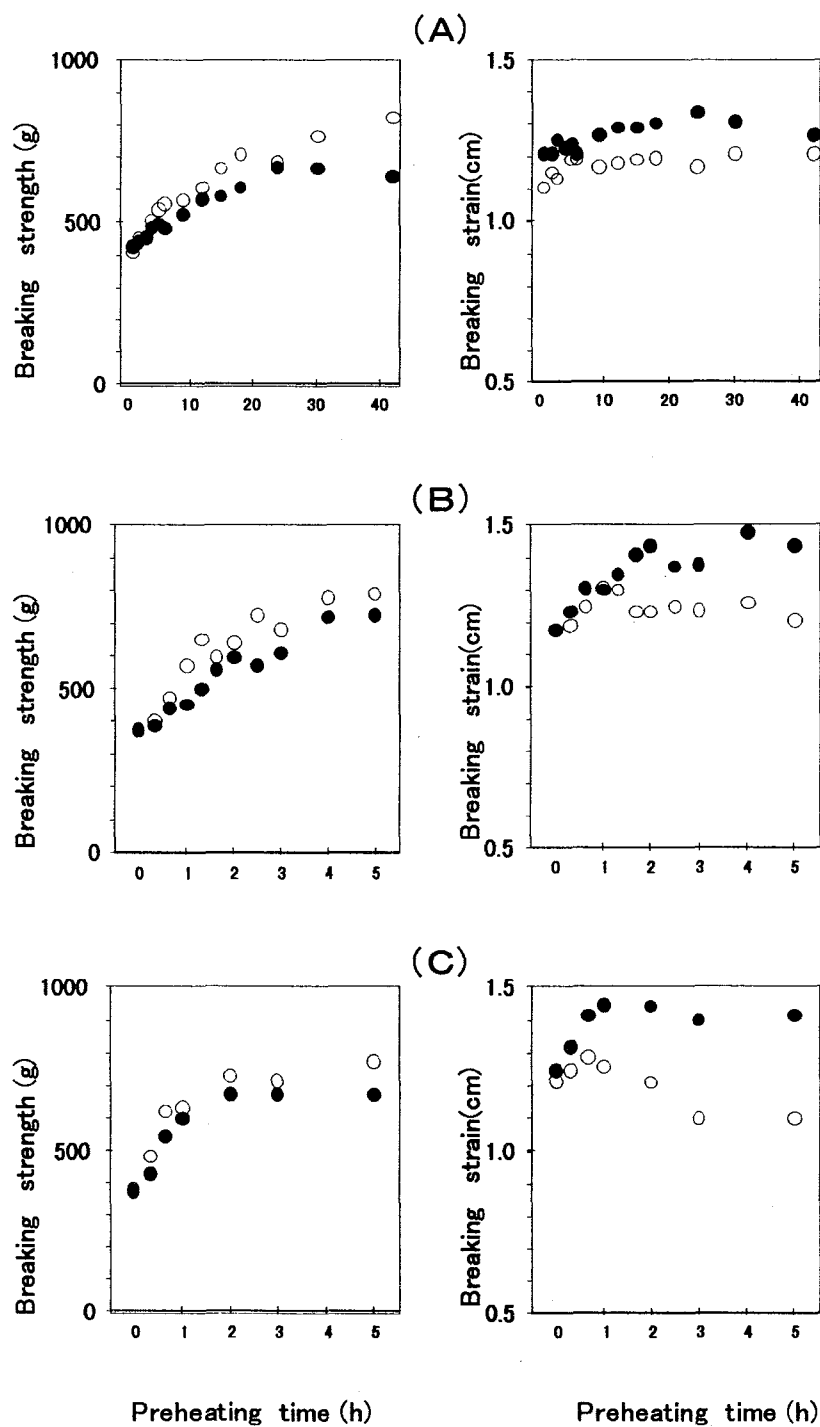


Fig.2-2 Changes in breaking strength and breaking strain of two-step heating gel prepared from walleye pollack frozen surimi as a function of preheating time at various temperatures.

(A) 10°C (in air bath) ; (B) 25°C (in water bath) ; (C) 30°C (in water bath)

The preparation of two-step heating gel and the assessment of breaking strength and breaking strain were conducted as shown in Fig.2-1, except that two-step heating gel was formed through preheating at 10(A) , 25(B), and 30(C)°C prior to heating at 90 °C.

●, without additive ; ○, with additive.

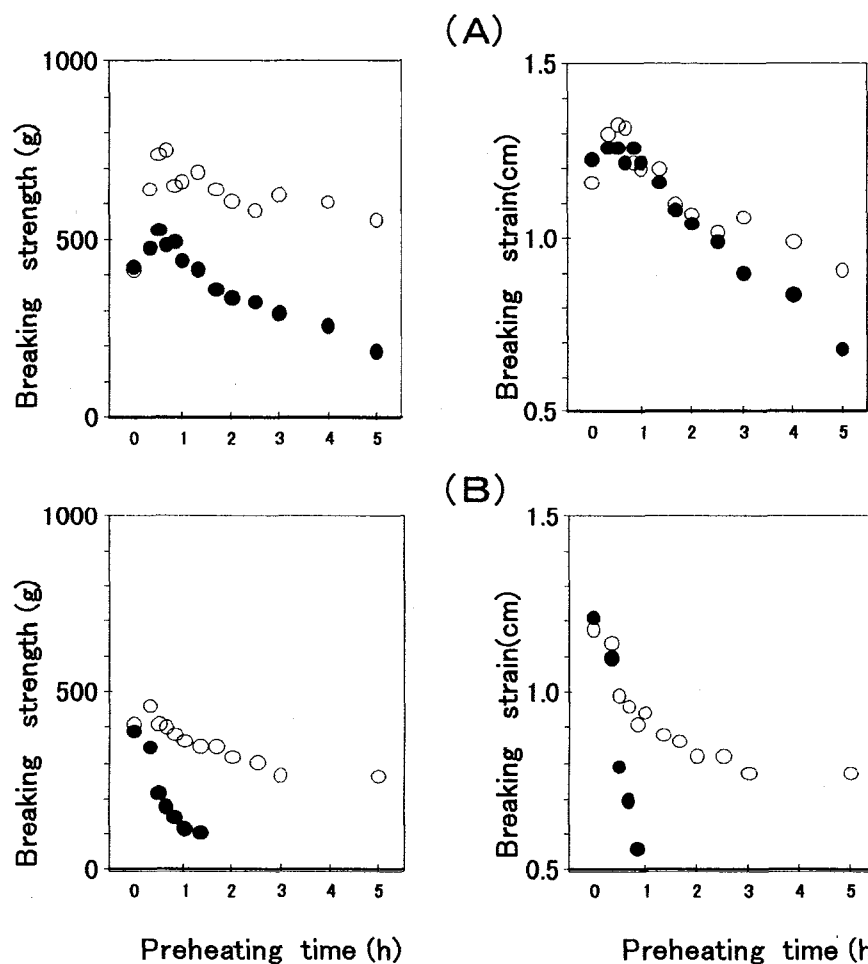


Fig.2-3 Changes in breaking strength and breaking strain of two-step heating gel prepared from walleye pollack frozen surimi as a function of preheating time at various temperatures.

(A) 40°C (in water bath); (B) 60°C (in water bath)

The preparation of two-step heating gel and the assessment of breaking strength and breaking strain were conducted as shown in Fig.2-1, except that two-step heating gel was formed through preheating at 40(A) and 60(B)°C prior to heating at 90°C.

●, without additive; ○, with additive.

に示した。この図から明らかなように、TGase製剤を添加したゲルの方が無添加の場合に比べて破断強度と破断凹みのいずれも大きい値を示した。なお、40°Cの予備加熱の場合、TGase製剤の添加に関わりなく、破断強度と破断凹みはともに予備加熱の経過にともないいったん増加するがその後に減少する傾向を示した。

また、60℃の予備加熱の場合には、予備加熱の経過とともに一方的に減少するのが特徴であった。

さらに、塩摺り後の肉糊を、単に90℃で加熱した直接加熱ゲルの破断強度および破断凹みと予備加熱時間との関係を Fig. 2-4 に示した。これによると TGase 製剤の添加に関わりなく、破断強度と破断凹みにはほとんど差がなかった。

これらの予備加熱温度の中で60℃は戻りがおきやすい温度帯といわれ、産業界において関心の高い温度帯であることから、特に60℃における予備加熱ゲルの破断強度と破断凹みの経時変化を Fig. 2-5 に示した。これによると、TGase製剤を添加した方が無添加のものに比べ大きい値を示している。また、先に示した Fig. 2-3(B) の二段加熱ゲルの結果と併せると、予備加熱時間の経過にともない、TGase製剤添加の有無によらず、二段加熱ゲルと予備加熱ゲルの破断強度と破断凹みがそれぞれ共に同様な水準の値にあることがわかる。このことは、TGase製剤は、いわゆる肉糊の戻り(火戻り)現象を、破断強度と破断凹みの上からは抑制するような作用を有することを示している。

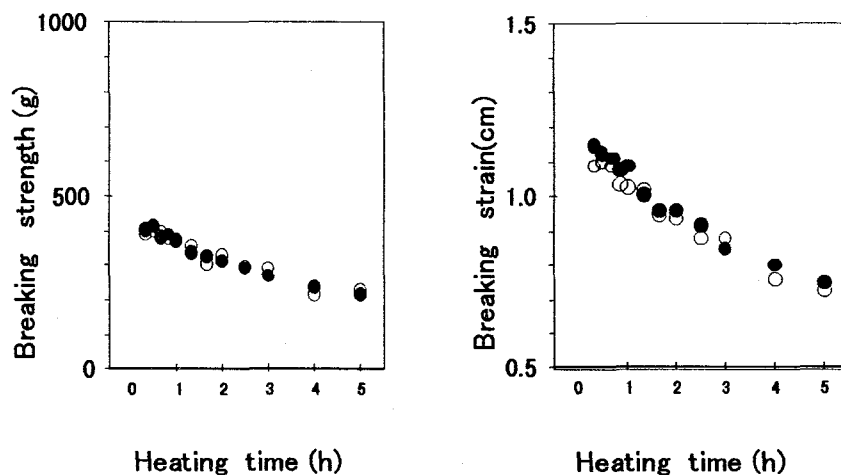


Fig.2-4 Changes in breaking strength and breaking strain of heating gel prepared from walleye pollack frozen surimi as a function of heating time at 90℃.

The salt-ground meat was prepared from walleye pollack as shown in Fig.2-1. The salt-ground meat was directly heated at 90℃. The kamaboko gel was assessed as in Fig.2-2.

●, without additive ; ○, with additive.

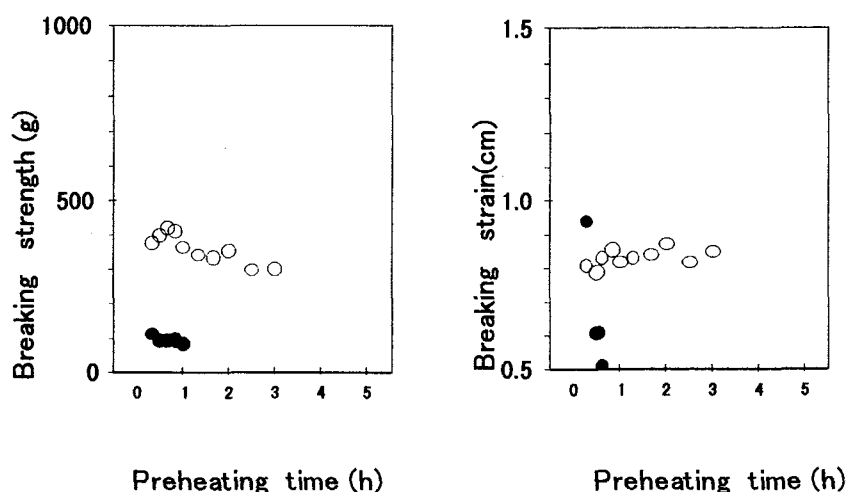


Fig.2-5 Changes in breaking strength and breaking strain of salt-ground meat as a function of preheating time at 60°C.

The experimental conditions were the same as shown in Fig.2-3(B), except that the breaking strength and breaking strain were assessed for preheating gel without heating at 90°C.

●, without additive ; ○, with additive.

3) TGase製剤を添加した二段加熱ゲルのゲル強度とゲル剛性 二段加熱ゲルの物性上の特徴を識別する指標を見いだすために、破断強度および破断凹みからゲル強度とゲル剛性を算出し、予備加熱時間との関係について検討した。これまでの実験結果から求めたゲル強度を Fig. 2-6 に、ゲル剛性を Fig. 2-7 にそれぞれ予備加熱時間との関係で示した。

まず、塩摺り後の肉糊を、10、25および30°Cで予備加熱した後90°Cで加熱した二段加熱ゲルの場合を Fig. 2-6 (A, B, C) に示した。これによると、それらのゲル強度はTGase製剤の添加および無添加に関わりなく、いずれも予備加熱の経過にともない増加したが、両者の間に大きな差は生じなかった。一方、ゲル剛性は Fig. 2-7 (A, B, C) に示したが、TGase製剤を添加した方が速やかに、かつ大きな値に達するのに対し、無添加の方は増加の度合が少なかった。

次に、40°Cで予備加熱した後90°Cで加熱した二段加熱ゲルの場合 (Fig. 2-6 (D)) をみると、TGase製剤無添加の方のゲル強度が明らかな減少傾向を示すのに対

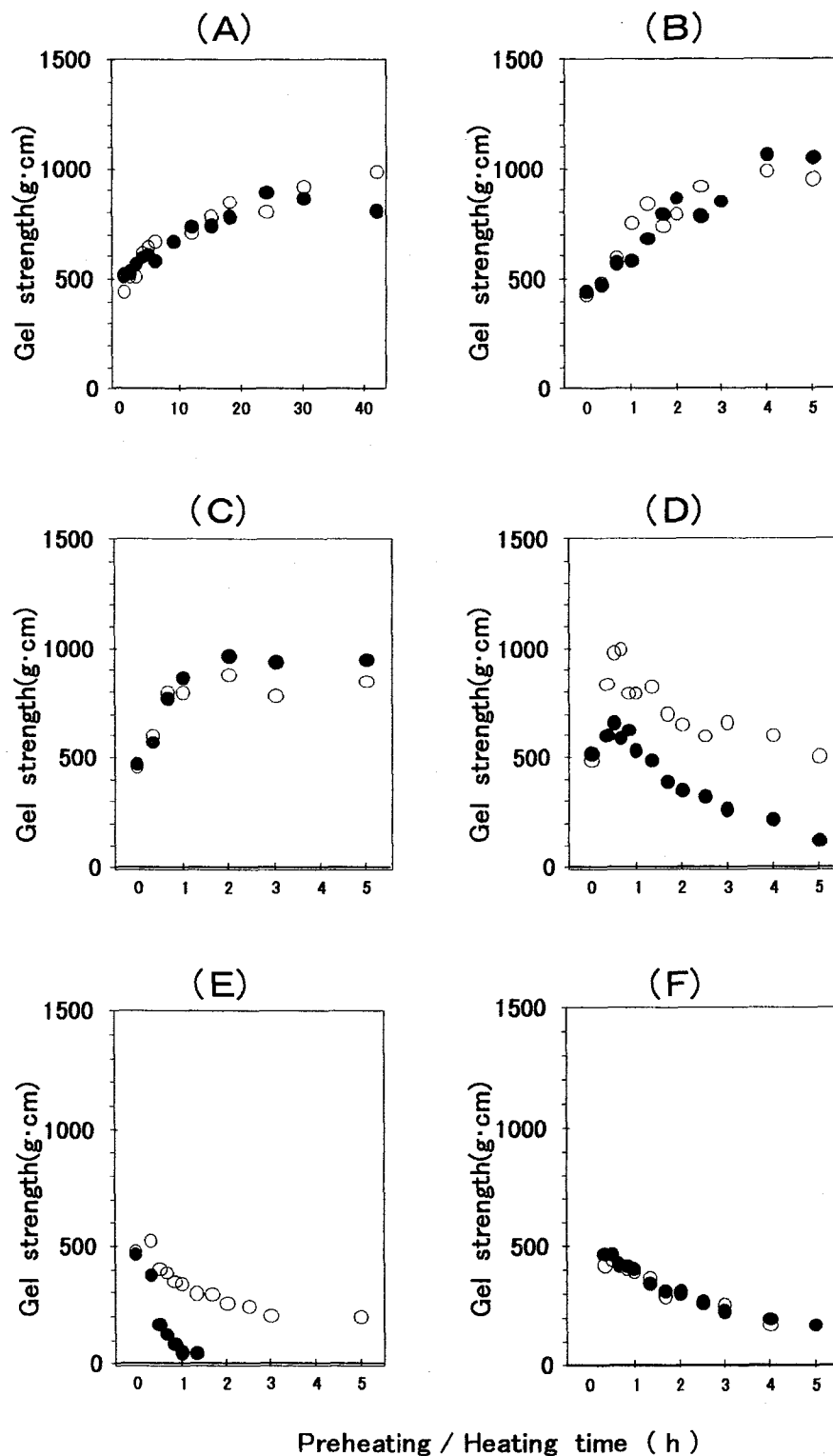


Fig.2-6 Changes in gel strength of two-step heating gel as a function of preheating / heating time at various temperature.

(A) 10°C , (B) 25°C , (C) 30 °C , (D) 40°C , (E) 60°C , (F) 90°C.

From the data shown in Fig.2-2, 2-3, and 2-4, the gel strength was calculated as (breaking strength \times breaking strain).

●, without additive ; ○, with additive.

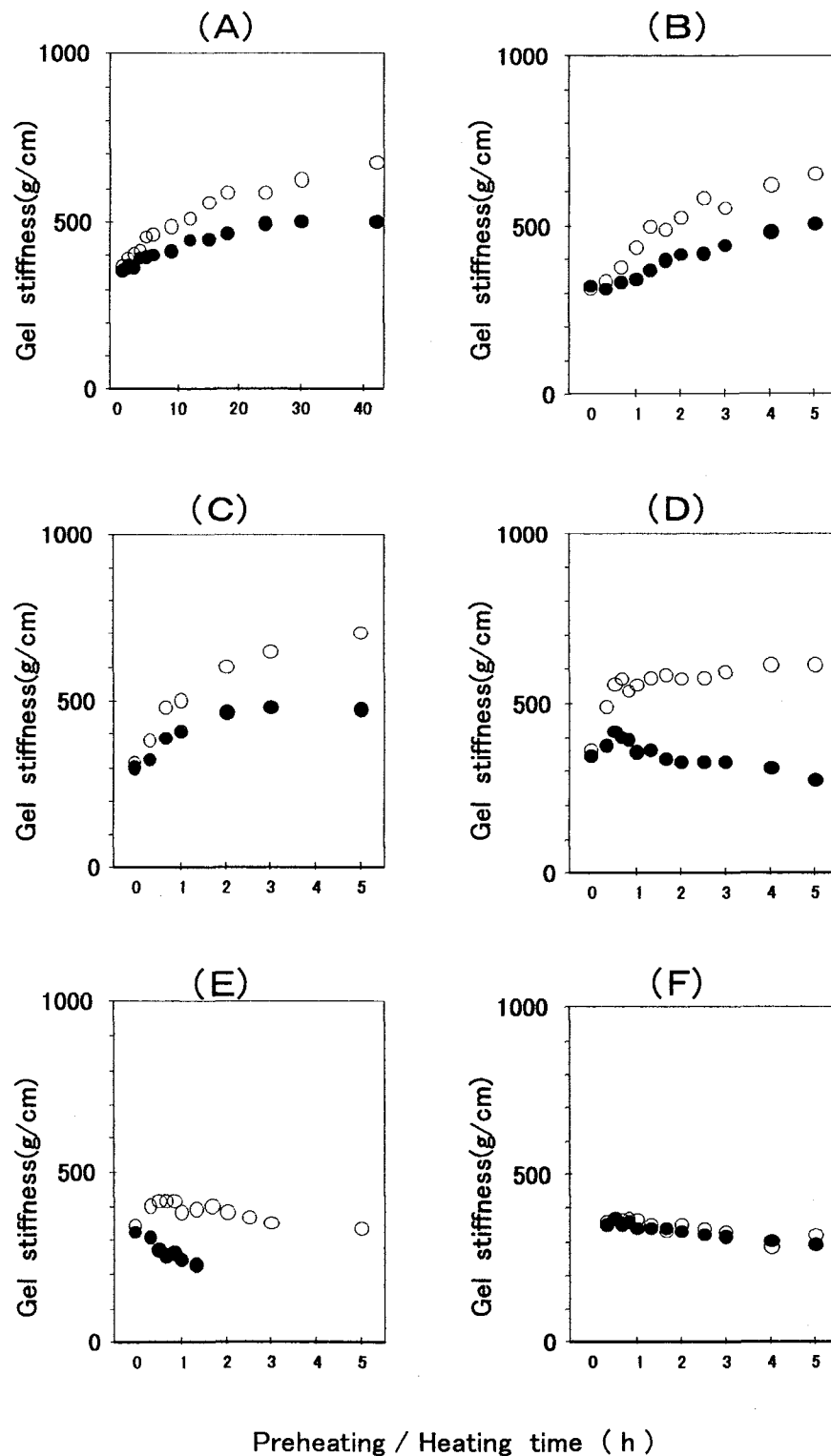


Fig.2 -7 Changes in Gel stiffness of two-step heating gel as a function of preheating/heating time at various temperature.
 (A) 10°C , (B) 25°C , (C) 30 °C , (D) 40°C , (E) 60°C , (F) 90°C.
 From the data shown in Fig.2-2, 2-3, and 2-4, the gel stiffness was calculated as (breaking strength \div breaking strain) .
 ●, without additive ; ○, with additive.

し、添加した方ではいったん増加後にほぼ横ばいの状態となり、その値を保った。また、ゲル剛性 (Fig. 2-7 (D)) は、無添加の方がほぼその値を保つのにに対し、添加した方は増加して高い値に達した。

しかし、60℃で予備加熱した後90℃で加熱した二段加熱ゲルの場合 (Fig. 2-6 (E)) のゲル強度はTGase製剤の添加の有無に関わりなく予備加熱の経過にともなっていずれも減少するが、特に無添加の方が著しく大きく減少した。一方、ゲル剛性 (Fig. 2-7 (E)) は無添加の方がやや減少傾向にあり、添加した方はほぼ一定でその数値を保った。

さらに、予備加熱をせずに90℃で加熱したゲル (Figs. 2-6 (F) と 2-7 (F)) では、TGase製剤の添加の有無によらずそれぞれが同じ値となり、ゲル強度は減少傾向のみを示し、ゲル剛性はほぼ一定値であった。

ゲル強度とゲル剛性の経時変化の関係から、TGase製剤を添加した二段加熱ゲルは、以下のような特徴的な物性を持つものと判断された。すなわち、①予備加熱温度が30℃以下の場合には、予備加熱の経過にともないゲル強度は無添加のものとはほぼ同値でありながら、ゲル剛性が相対的に高い二段加熱ゲルとなり、TGase製剤を添加した場合には無添加のものとは異質な物性の二段加熱ゲルを形成した。②予備加熱温度が40℃の場合には、予備加熱時間の経過にともないゲル強度およびゲル剛性が無添加のものより相対的に高い二段加熱ゲルを形成した。60℃の場合も、40℃と同じ傾向の二段加熱ゲルを形成したが、その値はいずれも40℃より低くなった。図示はしないが、50℃の場合も同じであった。③90℃ではTGase製剤の影響は認められなくなり、無添加の直接加熱ゲルと同じ物性のゲルを形成した。したがって、これらの結果より、90℃の直接加熱の場合を除き、TGase製剤を利用したかまぼこは、無添加のものよりゲル剛性が相対的に高いことが特徴であり、この特徴は製品の識別をするための指標とすることができることを知った。

また、これらの結果は、TGase製剤の添加により、従来とは異なる物性のねり製品を生産し得ることを示している。すなわち、①予備加熱温度が30℃以下の無添加のかまぼこ、②予備加熱温度が40℃以上の無添加のかまぼこ、③予備加熱

温度が 30℃以下で TGase製剤を添加したかまぼこ、④予備加熱温度が40℃以上でTGase製剤を添加したかまぼこ、⑤直接90℃で加熱したかまぼこは、それぞれ異質な物性となる。

4)二段加熱ゲルの物性に及ぼすTGase製剤と乳酸カルシウムの影響の比較

TGase製剤中には、大量の乳酸カルシウムが含まれている。また、肉糊中のミオシン重鎖の多量化反応によるゲル化はカルシウムの存在により促進される³¹⁾ことが報じられている。そこで、二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みに及ぼす TGase製剤の効果が、製剤中の TGaseに起因するものか、カルシウムの存在に因るものかを明らかにするために、乳酸カルシウムを単独に添加した場合の破断強度と破断凹みに及ぼす影響を調べ、先の結果と比較検討した。25および40℃で予備加熱した後、90℃で加熱した二段加熱ゲルについて、それぞれの破断強度および破断凹みと予備加熱時間との関係を Fig. 2-8 および Fig. 2-9 に示した。いずれの場合も、乳酸カルシウムだけを添加した二段加熱ゲルの測定値は無添加のそれに近く、また加熱にともない同様の経時変化を示し、TGase製剤添加の場合とは相違する傾向を示した。したがって、TGase製剤を添加した二段加熱ゲルの特徴ある破断強度と破断凹みは、主に TGase製剤中のTGaseの作用によって大きく制御され、乳酸カルシウムによる影響は小さいと判断した。

5) SDS-尿素-メルカプトエタノール混液に対する二段加熱ゲルの可溶化率

TGase製剤を添加した二段加熱ゲルの物性上の違いを調べるために、二段加熱ゲルを 2%SDS-8M尿素-2%メルカプトエタノール混液に対して溶解させ、その可溶化率を比較した。結果を Fig. 2-10 に示す。

無添加の二段加熱ゲルは予備加熱温度に関わりなく SDS-尿素-メルカプトエタノール混液によく溶けるのに対し、直接90℃で加熱した場合を除いて、TGase製剤を添加した二段加熱ゲルはいずれも予備加熱の進行に伴い急激に不溶化するのが特徴であることが示された。

それゆえ、この結果もまた両者の破断強度と破断凹みが異質であることを示す

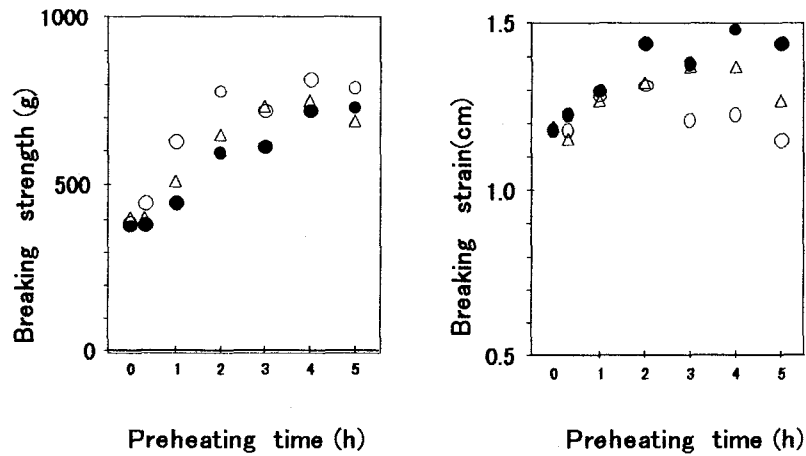


Fig.2-8 Effects of food additives containing transglutaminase and calcium lactate, and calcium lactate alone on gelling property of two-step heating gel as a function of preheating time at 25°C.

The experimental conditions were the same as shown in Fig.2-1, except that the salt-ground meat was preheating at 25°C on addition of 0.3% of food additive containing transglutaminase and Ca-lactate, or 0.23% Ca-lactate alone.

●, none ; ○, 0.3% additive ; △, 0.23% Ca-lactate

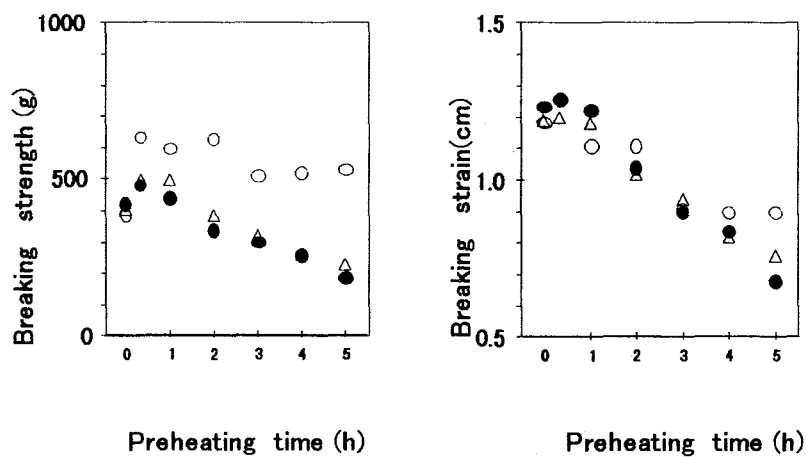


Fig.2-9 Effects of food additives containing transglutaminase and calcium lactate, and calcium lactate alone on gelling property of two-step heating gel as a function of preheating time at 40°C.

The experimental conditions were the same as shown in Fig.2-1, except that the salt-ground meat was preheating at 40°C on addition of 0.3% of food additive containing transglutaminase and Ca-lactate, or 0.23% Ca-lactate alone.

●, none ; ○, 0.3% additive ; △, 0.23% Ca-lactate

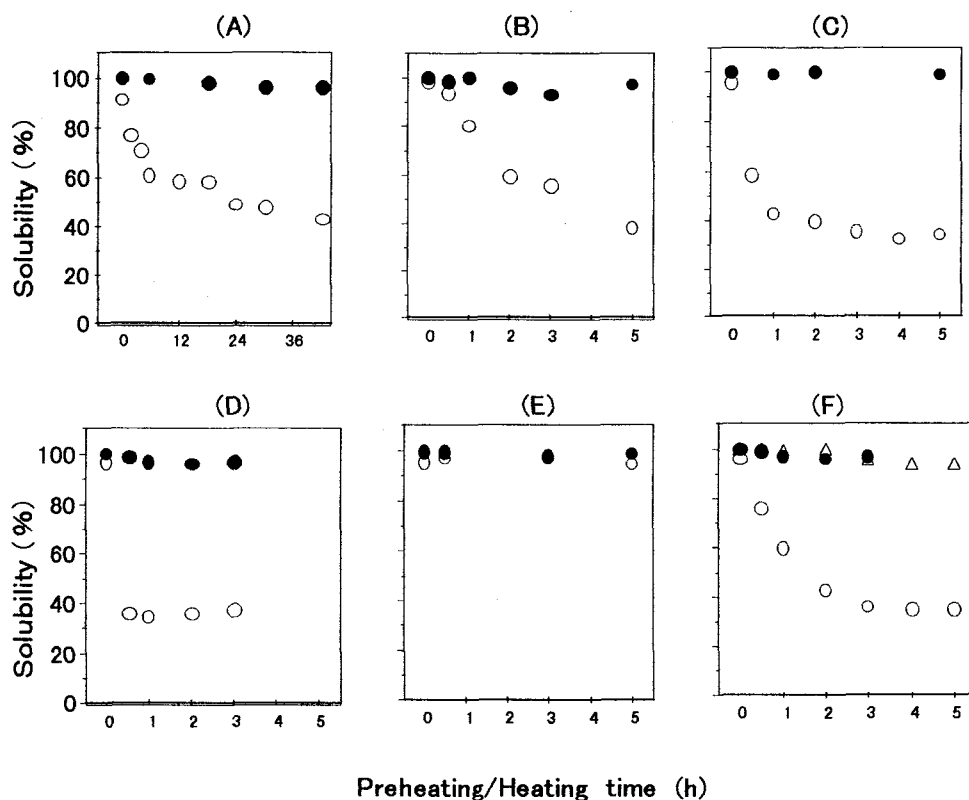


Fig.2-10 Solubility of myofibrillar protein of two-step heating gel into SDS-urea-mercaptoethanol medium as a function of preheating/heating time at various temperatures.

(A) 10°C, (B) 25°C, (C) 30°C, (D) 40°C, (E) 90°C, (F) 40°C

The solubility of two-step heating gel into 2% SDS-8M urea-2% 2-mercaptoethanol (pH 8.0) medium was determined according to the method reported by Numakura et al.

●, without additive ; ○, with additive ; △, 0.23% Ca-lactate.

ものとする。また、乳酸カルシウムだけを添加した二段加熱ゲルの可溶化率は無添加の場合と同様に高いので、この点からもTGase製剤を添加した二段加熱ゲルの物性は同製剤中のTGaseの作用を大きく受けていることが示唆される。

4. 考察

TGase製剤を添加したかまぼこを噛った食感は、硬さには優れてはいるが、従前から市販されているかまぼこの食感とは官能的にかなり異質なものであった。また、その傾向は30°C以下の予備加熱を行った場合には、予備加熱の経過にともなって強くなった。40°Cと60°Cにおける予備加熱の場合には、TGase製剤無添加

の二段加熱ゲルは予備加熱の経過とともにしだいに脆弱な食感になったが、添加した方では硬さを維持していた。ただし、90℃で加熱した直接加熱ゲルでは、両者間でその食感はほとんど変わらず、添加の影響は認められなかった。これは高温で加熱することによって酵素が失活したことによるものと考えられる。測定した二段加熱ゲルの物性値は上記の官能評価を裏付けており、TGase製剤を添加すると、直接加熱ゲルを除いて、全体に破断凹みよりも破断強度が特に強化されるという特徴を示し、無添加の場合とは異質な特徴が感じられた。このような特徴の相違はかまぼこ製品の製造において食感による嗜好と関係することから、消費者ニーズや嗜好に関わる調査を通していずれの食感が好まれるのかを知る必要がある。

TGase製剤を添加した肉糊は予備加熱のみによって強くゲル化し、形成された予備加熱ゲルは、その後の加熱の影響を受け難くなるほどしっかりしたものになると推定される。これは予備加熱時間を延長したときや、続いて90℃で加熱するときにその物性がそれ以上変化しないことから経験されたことである。

一方、上記の原因を推定するにあたっては、タンパク質間における架橋結合を考慮する必要がある。TGase製剤に含まれるTGaseは、ポリペプチド鎖上のグルタミンとリジンの間に、鎖間および鎖内のイソペプチド結合をつくる³²⁾ことが知られている。したがって、上記のTGase製剤添加によるゲルの特徴は、TGase製剤によって形成されるイソペプチド結合が無添加の二段加熱ゲルの中で形成される結合とは異なるペプチド部位にできるか、または形成される結合数が異なるかのいずれかであることによると推定される。

本研究に使用した冷凍すり身は、既述のように北海道産の陸上すり身2級の製品である。一般に、陸上2級すり身は40℃以上の予備加熱温度では、ゲル形成能が弱いのが特徴であるが、TGase製剤の利用によってそのゲル形成能をかなり改良することができた。しかし、TGase製剤による改良効果はすり身の品質の違いの影響を受ける³³⁾ことが予想されるため、次章にその検討を行った。

第3章 等級の異なるスケトウダラ冷凍すり身にトランスグルタミナーゼ製剤を添加して調製した二段加熱ゲルの品質

1. 緒言

第2章において、スケトウダラの冷凍加塩すり身(陸上2級品)に TGase製剤を添加して二段加熱ゲルを作り、その品質に及ぼす影響を調べた。その結果、①予備加熱温度により影響の程度はやや異なるものの無添加の製品に比べて破断強度に優れるが破断凹みが劣る品質になること、②SDS-尿素混合液に対する可溶化率が著しく低下することから、TGase製剤を添加したかまぼこと無添加のかまぼことは異質なものであることが強く示唆された。

現在市場で流通している冷凍すり身の主体は無塩すり身であり、また、等級もSA級から2級までとさまざまである。そこで本章では、等級の異なるスケトウダラの冷凍すり身にTGase製剤を添加して二段加熱ゲルを調製し、その品質に及ぼす影響について比較検討した。

2. 実験方法

1) 供試冷凍すり身 本研究で使用した6種類のスケトウダラ冷凍すり身の等級と性状を Table 3-1 に記載した。なお、添加物の内容と量についてはメーカーからの聞き取りによる。また、水分含量およびpHは統一検査法にしたがい測定した。

2) 二段加熱ゲルの調製 二段加熱ゲルの調製は第2章と同じ方法によった。なお、SA級と2級のすり身中のタンパク質濃度を揃えるため、SA級すり身に対して、添加物を加える前にすり身のタンパク質濃度が2級すり身と同じとなるように加水した。

3) 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの測定 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの測定は第2章と同じ方法によった。

Table 3-1. Frozen surimi from walleye pollack

Grade	Product	Additives	Moisture	pH	Month of storage(-20°C)
SA	U. S. A.	Sugar: 9 % PP : 0.2%	76.2%	7.16	10
2nd	JAPAN	Sugar: 5 % PP : 0.2%	80.7%	7.42	2
2nd	JAPAN	Sugar: 5 % PP : 0.2%	80.4%	7.46	1
Salted FA	JAPAN	Sugar:— Salt :—	73.3%	6.70	4
Salted 2nd	JAPAN	Sugar:10 % Salt: 2.5%	76.0%	6.80	2
Salted 2nd	JAPAN	Sugar:10 % Salt: 2.5%	76.0%	6.78	1

PP: polyphosphate salt.

—: no record

4)ゲル強度およびゲル剛性の計算方法 ゲル強度とゲル剛性の計算は第2章と同じ方法によった。

5)SDS-尿素-メルカプトエタノール混液による二段加熱ゲルの可溶化と可溶化率の測定 SDS-尿素-メルカプトエタノール混液による二段加熱ゲルの可溶化と可溶化率の測定は第2章と同じ方法によった。

3. 実験結果

1)二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みに対する TGase製剤添加の影響 Table 3-1 に示した6種類の冷凍すり身について、TGase製剤を添加した肉糊を25℃で予備加熱して調製した二段加熱ゲルの破断強度および破断凹みを測定し、その結果と予備加熱時間との関係を Fig. 3-1 に示した。

いずれの二段加熱ゲルにおいても破断強度は予備加熱時間の経過とともに増加したが、一部を例外として、TGase製剤を添加したゲルの方がより速やかに、かつ大きな値に達した。また、無添加のゲルでは予備加熱5時間後もなお最大値に達せず増加し続けたが、TGase製剤を添加した方は2～4時間後にほぼ最大値に

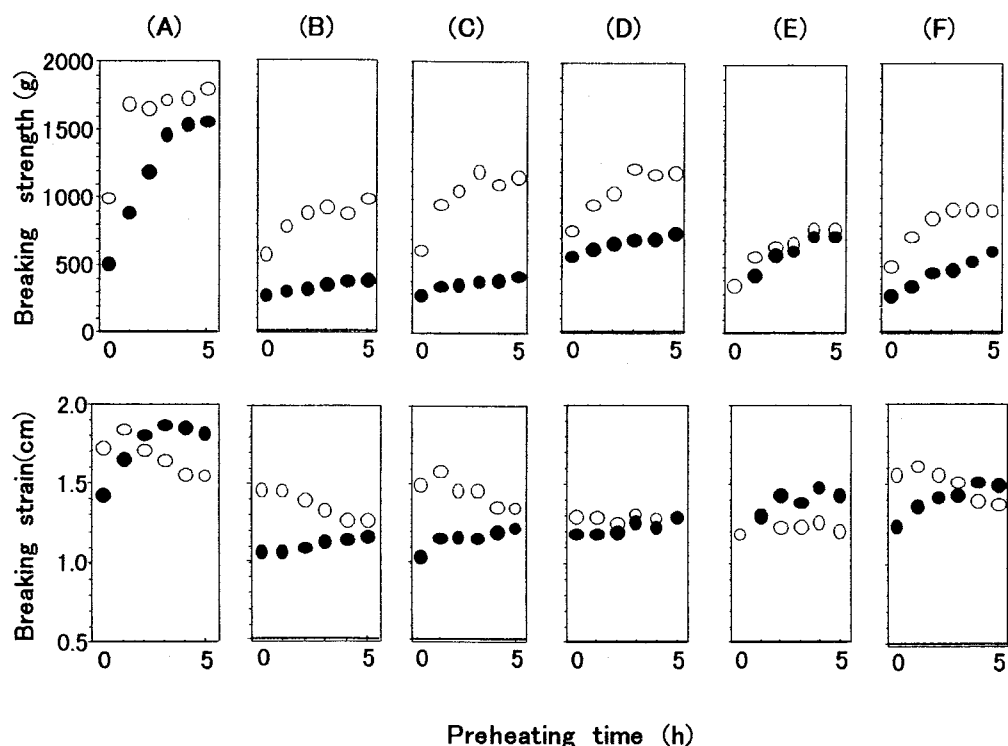


Fig.3-1 Changes in breaking strength and breaking strain of two-step heating gel prepared from walleye pollack frozen surimi of different grades with food additive containing TGase and the others as a function of preheating time at 25°C.

(A) SA grade ; (B) 2nd grade ; (C) 2nd grade ; (D) Salted FA grade ;
(E) Salted 2nd grade ; (F) Salted 2nd grade.

Frozen surimis prepared from walleye pollack were ground with 3.0% NaCl in the presence (○) and absence (●) of a 0.3% food additive containing transglutaminase, dextrin, and calcium lactate. The temperature of the salt-ground meat was maintained at 9°C or less. The salt-ground meat was stuffed into a polyvinylidene chloride tube (ϕ 48 mm) and preheated at 25°C for various times, followed by heating at 90°C for 30 minutes. The kamaboko gel thus formed by a two-step heating was sliced at 25mm thickness and assessed for breaking strength (g) and breaking strain (cm) with a rheometer (Fudoh NRM2002J) using a spherical plunger (ϕ 5mm).

達した。一方、破断凹みも、一部を例外として、添加した方が無添加のものよりも大きな値となったが、無添加のゲルでは3時間以降に最大値となるのに対し、添加した方ではいずれも1時間後には最大値に達し、その後に低下する傾向を示した。

SA級品と2級品のすり身から得られた二段加熱ゲルについて、本章で検討した予備加熱時間内に到達した破断強度で比べる限り、TGase製剤添加によるその増

加の割合は2級品の方が見かけ上大きい。すなわち、SA級品のすり身では、TGase製剤を添加した方の破断強度が無添加に比べて最大で16%増加したのに対し、2級品のすり身では150%増加した。一方、破断凹みはSA級品のすり身では2%の増加であるのに対し、2級すり身においては30%の増加であった。しかし、2級品のすり身からTGase製剤を添加して調製した二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みが到達する最大値は、SA級(TGase製剤無添加)から調製した二段加熱ゲルの最大値にはなお及ばなかった。

なお、加塩FA級すり身と加塩2級品の二段加熱ゲルの物性にはTGase製剤添加の影響による大きな違いが見られなかった。これは無添加ゲルの予備加熱にともなう破断強度と破断凹みの経時的な増加の度合いが少ないことから判断して、加塩FA級品の品質が良くなかったためと推定している。

次に、TGase製剤を添加した肉糊を40℃で予備加熱して得た二段加熱ゲルの破断強度および破断凹みと予備加熱時間との関係をFig. 3-2に示した。

25℃の場合と異なり、二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みは予備加熱の経過にともない一方的に増加せず、減少傾向のみを示すものさえあった。ただし、TGase製剤を添加したゲルは、破断強度が大きく増加して、いずれも30分～1時間後に最大値に達しその後低下している。なお、破断強度の増加の割合は、25℃の場合ほど顕著ではないが同じ傾向であり、SA級すり身では小さく、2級すり身で見かけ上大きかった。一方、破断凹みも添加した方が大きな値に達するが、破断強度の場合と同様に最大値に達した後にいずれも低下している。また破断凹みの増加の割合も2級すり身で大きかった。

なお、加塩すり身から得た二段加熱ゲルの場合は、25℃の場合と同じく、等級の差による増加の違いはあまり見られなかった。

2) TGase製剤を添加して得た二段加熱ゲルのゲル強度とゲル剛性 調製した二段加熱ゲルの物性上の特徴を考察するために、計算によって求めたゲル強度およびゲル剛性と予備加熱時間との関係を、Fig. 3-3およびFig. 3-4に示した。

まず、肉糊を25℃で予備加熱して得た二段加熱ゲルの場合(Fig. 3-3)は、一例

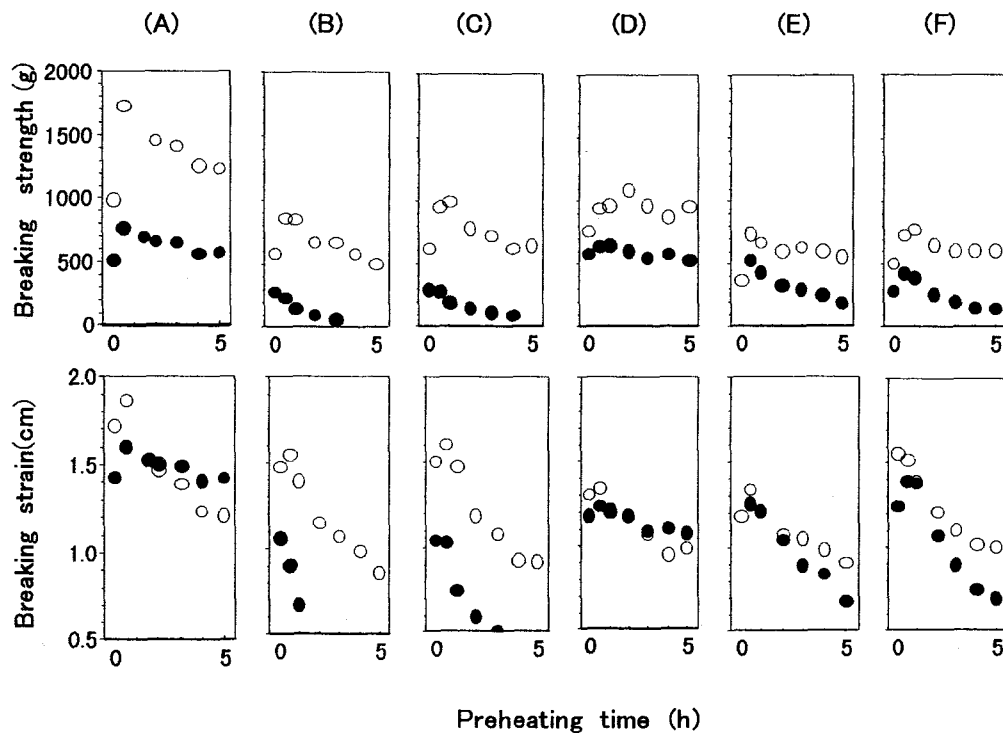


Fig.3-2 Changes in breaking strength and breaking strain of two-step heating gel prepared from walleye pollack frozen surimi of different grades with food additive containing TGase and the others as a function of preheating time at 40°C.

Salt-ground meats were prepared from walleye pollack frozen surimi with and without a 0.3% food additive containing transglutaminase, and others. The two-step heating gels were then prepared as shown in Fig.3-1, except that the preheating of the salt-ground meat was made at 40°C.

The breaking strength (g) and the breaking strain (cm) were measured as shown in Fig.3-1

(A) ~ (F), ●, and ○; the same as in the legend of Fig.3-1.

を除いて、どの等級のすり身から調製した二段加熱ゲルでも、TGase製剤添加によるゲル強度の増加がはっきりと認められる。しかし、増加の度合には上限があり、2級すり身にTGase製剤を添加してもTGase製剤無添加でSA級すり身から得られる二段加熱ゲルのゲル強度を越えるものは得られなかった。一方、ゲル剛性はTGase製剤を添加した方がいずれの場合にも大きな値になっている。また、予備加熱5時間後にはゲル強度の増加は少なくなるのに対し、ゲル剛性は依然増加しているので、得られた二段加熱ゲルは硬さが優先したゲルになることが示された。

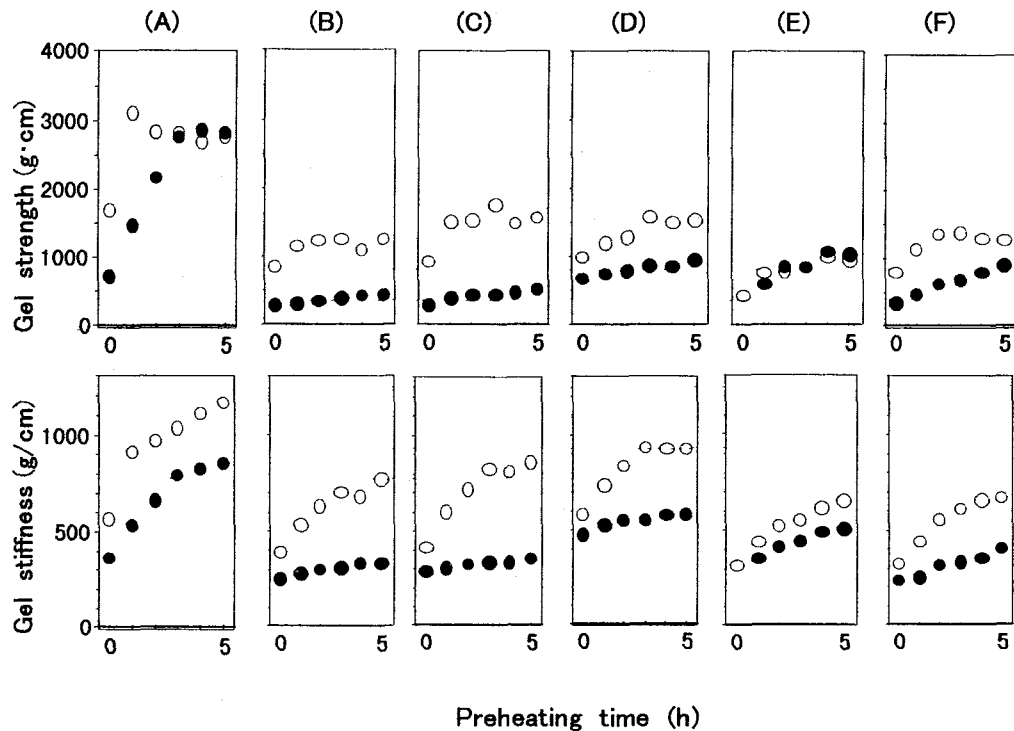


Fig.3-3 Changes in gel strength and gel stiffness of two-step heating gel with food additive containing TGase as a function of preheating at 25°C.
From the data shown in Fig.3-1, the gel strength was calculated as (breaking strength \times breaking strain) and the gel stiffness was calculated as (breaking strength \div breaking strain).
(A) ~ (F), \bullet , and \circ ; the same as in the legend of Fig.3-1.

次に、40°Cで予備加熱した場合 (Fig. 3-4) は、いずれの等級のすり身から調製した二段加熱ゲルでも、TGase製剤によるゲル強度の増加とゲル剛性の増加がはっきりと認められる。また、この場合もTGase製剤を添加したものの方のゲル剛性が著しく大きな値になっており、25°Cの場合と同じく、硬さの優先したゲルになることを示している。

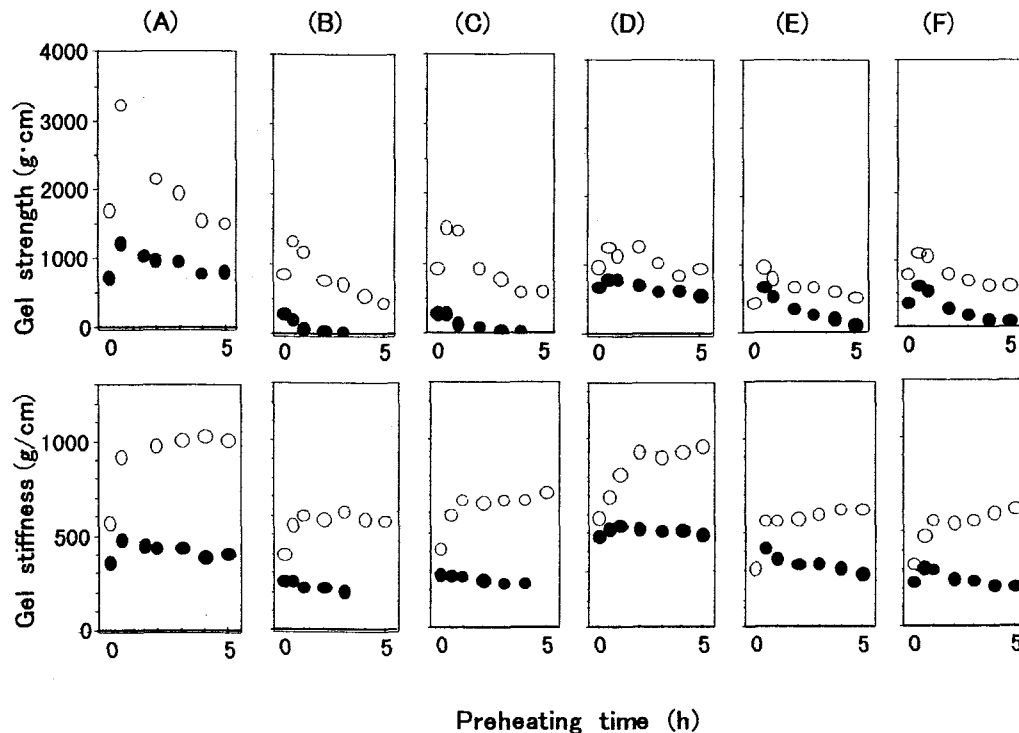


Fig.3-4 Changes in gel strength and gel stiffness of two-step heating gel with food additive containing TGase as a function of preheating at 40°C.

From the data shown in Fig.3-2, the gel strength and gel stiffness were calculated as described in the legend of Fig.3-3.

(A) ~ (F), ●, and ○; the same as in the legend of Fig.3-1.

3) 水分量を調節したすり身に対する TGase 製剤添加の影響 SA級と2級のすり身の品質を比べると、さまざまな性状の違いがあるが、特に水分量に違いがあり、これはすり身中のタンパク質濃度の違いを反映するためゲル形成能に影響を及ぼす³⁴⁾。そこで、SA級すり身に加水をして、2級すり身と同じタンパク質濃度に調節して二段加熱ゲルを調製し、それらの破断強度および破断凹みと予備加熱時間との関係を Fig. 3-5 に、またゲル強度とゲル剛性と予備加熱時間との関係を Fig. 3-6 に示した。

これらの結果によると、加水しないSA級すり身から調製したゲルに比べて、加水したSA級すり身(以下、SA' 級と表す)から得られる二段加熱ゲルの破断強度、破断凹み、およびゲル強度とゲル剛性はいずれも低下したが、予備加熱の経過にともなう変化の傾向は全く変わらなかった。次に TGase 製剤を添加した場合を見

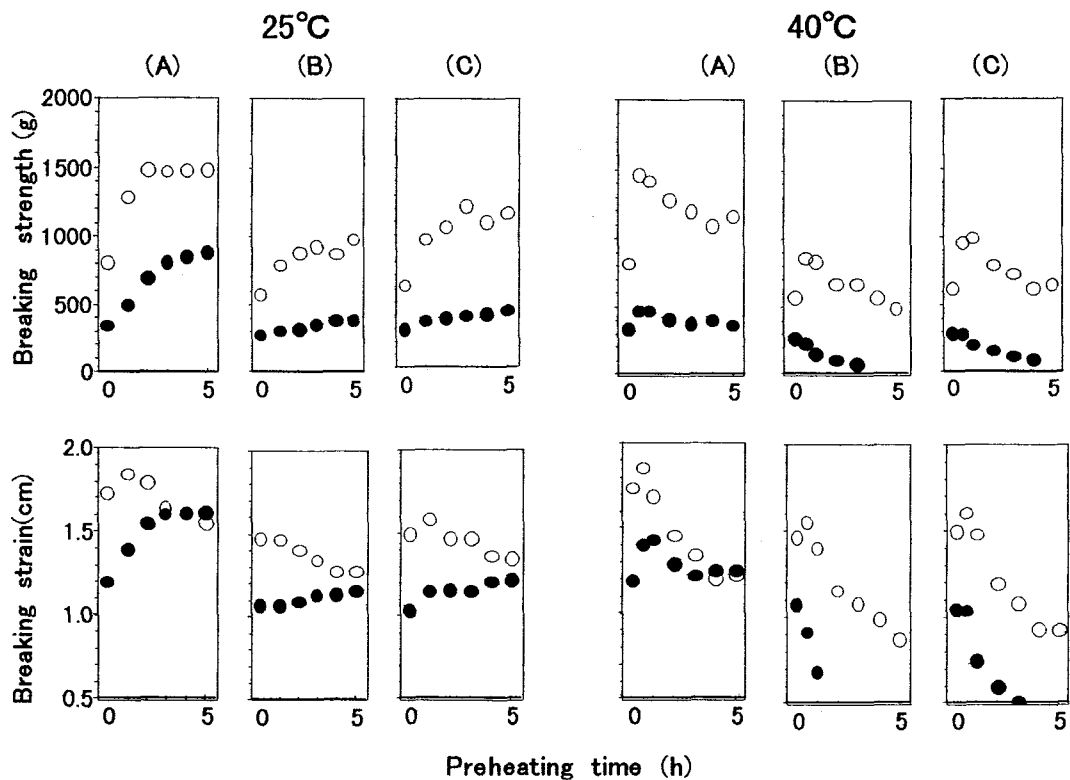


Fig.3-5 Comparison of changes in breaking strength and breaking strain between two-step heating gels from SA' grade and 2nd grade frozen surimi with and without food additive containing TGase as a function of preheating time at 25°C or 40°C.

(A) SA' grade (SA grade adjusted to the same moisture contents as that of 2nd grade); (B) 2nd grade; (C) 2nd grade

Salt-ground meats were prepared from walleye pollack frozen surimi with (○) and without (●) of a 0.3% food additive containing transglutaminase and others. Moisture content of SA grade frozen surimi was adjusted to the same level as that of 2nd grade surimi by adding water. Two-step heating gels were then prepared as shown in Fig.3-1, except that the preheating of the salt-ground meat was made at 25°C or 40°C. The breaking strength and breaking strain were measured as shown in Fig.3-1.

ると、SA' 級すり身を25°Cで予備加熱して得た二段加熱ゲルの破断強度は、予備加熱が5時間に至るまで TGase製剤添加のものがかなり大きい値を示した。この増加の割合は、加水しないSA級の場合よりもはるかに大きかったが、破断強度と破断回みの経時的な増加傾向は余り変わらなかった。なお、この増加傾向は40°C予備加熱の場合も同様であった。

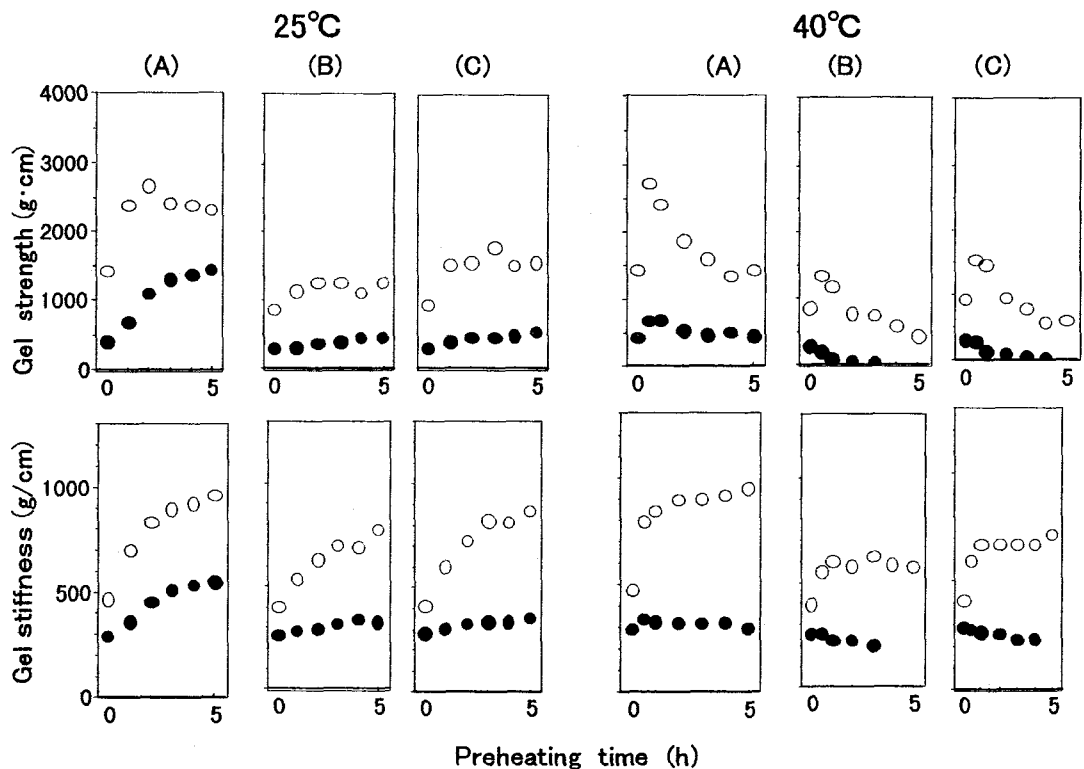


Fig.3-6 Comparison of changes in gel strength and gel stiffness between two-step heating gels from SA' grade and 2nd grade frozen surimi with and without food additive containing TGase as a function of preheating time at 25°C or 40°C.
From the data shown in Fig.3-5, the gel strength and gel stiffness were calculated as in the legend of Fig.3-3.
(A) ~ (C), ●, and ○; the same as in the legend of Fig.3-5.

2級のすり身に TGase製剤を添加した二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みは既に Fig.3-1と3-2 に示したが、この値をSA' 級すり身から得た二段加熱ゲル (TGase製剤無添加) の破断強度および破断凹みと比較してみると、25°Cの場合、破断強度は2級すり身に TGase製剤を添加したゲルの方がほぼ同等かまたは上回る値となっている。一方、破断凹みは予備加熱初期には、2級すり身に TGase製剤を添加した方がより大きい値となるが、予備加熱の経過とともにその値が減少し、SA' 級すり身からのものより小さい値となった。また、40°Cの場合には、破断強度は2級すり身にTGase製剤を添加した方がかなり大きい値になり、一方、破断凹みは25°Cの場合と同様に、SA' 級すり身からのものより小さくなっていた。

さらにゲル強度を比べると、25℃の場合は、2級すり身に TGase製剤を添加したものはSA' 級すり身からのものとほぼ同じ値になるが、40℃の場合は、それよりも明らかに大きい値となった。しかし、ゲル剛性は例外なく2級すり身に TGase製剤を添加した方が、SA' 級すり身からのものよりも大きな値となっており、以上2種の二段加熱ゲルの物性上の違いがここでも再確認された。

4) SDS-尿素-メルカプトエタノール混液に対する二段加熱ゲルの可溶化率 第2章において、TGase製剤を添加して調製した二段加熱ゲルと無添加の二段加熱ゲルの質的な違いとして、これらの 2%SDS-8M尿素-2%メルカプトエタノール混液に対する可溶化率が相違する事実を報じた。そこで、本章で得た二段加熱ゲルについてもその可溶化率を測定し、結果を Fig. 3-7 に示す。

この図から、TGase製剤を添加しないものはいずれのゲルも SDS-尿素-メルカプトエタノール混液によく溶けるのに対し、TGase製剤を添加して調製した二段加熱ゲルは、いずれの等級から調製したものでも、予備加熱の経過にともない急激に不溶化することが明らかである。なお、その傾向は25℃よりも40℃で予備加熱をした二段加熱ゲルの方が顕著であった。

4. 考察

TGase製剤を添加して調製した二段加熱ゲル(かまぼこ)の官能評価によると、SA級すり身を試料としたかまぼこは特に硬さが優先した食感となり、また予備加熱の経過にともない脆さが増す傾向を示した。この傾向は25℃よりも40℃の予備加熱の場合に顕著であった。また、2級すり身を試料とした場合も、程度の差はあるもののほとんど同様の食感となった。これらは、いずれも無添加の場合とは異なる食感であり、常に異質であると判断されるものであった。なお、添加によって調製された二段加熱ゲルの一部に破断強度と破断凹みの変化傾向が他のものとやや異なる場合もあるが、ゲル強度とゲル剛性の関係や可溶化率の急激な減少などから、他の場合と同様に TGase製剤添加による特徴を有していると考えられる。また、TGase製剤の添加による破断強度と破断凹みの強化(増加)の割合

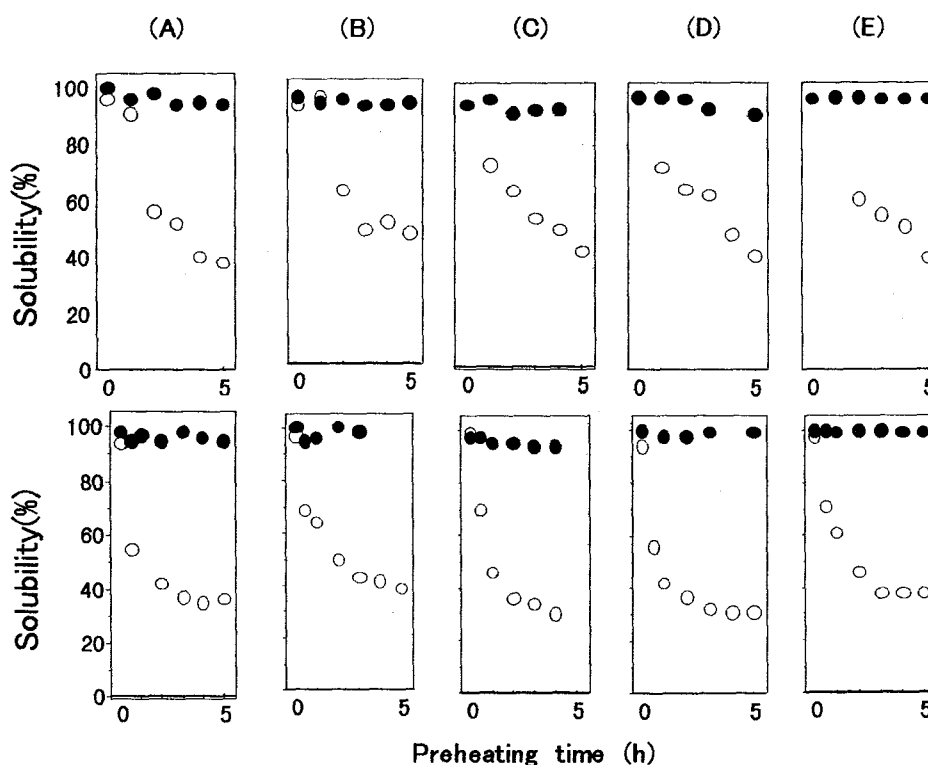


Fig.3-7 Solubility of myofibrillar protein in kamaboko gel into SDS-urea-mercapto-ethanol medium as a function of preheating time at 25°C or 40°C.
upper; preheating at 25°C, lower; preheating at 40°C
(A) SA grade; (B) 2nd grade; (C) Salted FA grade; (D) Salted 2nd grade;
(E) SA' grade (SA grade containing the same amount of water as that of 2nd grade).
●, and ○; the same as in the legend of Fig.3-1.

(%)は、2級すり身の方が大きかった。これは、本来ゲル形成能の弱い肉糊のほかに添加の影響が見かけ上強く現れ、本来ゲル形成能の強い肉糊から二段加熱ゲルを調製する際にはその影響が小さいように見えるだけのことに他ならない。上記のように、TGase製剤による二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの強化の度合はすり身の等級により同率ではないが、それぞれのすり身について破断凹みよりも破断強度をより大きく強化することや SDS尿素混合液への可溶化率をいずれも著しく低下させることなどから、どのような等級のすり身に対しても TGase製剤は本質的に同じように作用していると判断された。

等級の劣るすり身に TGase製剤を使用することにより、等級の優れたすり身か

ら調製されるような優れた破断強度と破断凹みの二段加熱ゲルを得ることができれば、それは素材の高度利用への道を拓くものである。しかし、本章における成果から、厳密な意味でそれは不可能であり、極めて限られたゲル化の条件下において、それに模倣した品質の製品が得られるに留まることが判明した。これは製品のゲル強度とゲル剛性の関係や SDS尿素混合液に対する可溶化率の違いなどから明らかであり、容易に判定できることである。さらに、TGase製剤を添加すると予備加熱が3時間を超えた場合にケーシング内で離水が見られたが、これは無添加の予備加熱ゲルでは全く見られない現象である。

これらの事実は、TGase製剤による二段加熱ゲルのゲル形成の強化機構が肉糊本来のゲル形成機構とはやや異なっているとした第2章の知見を再確認させるものである。

加熱による肉糊中のミオシン重鎖の多量化反応に対する TGase製剤の影響を検討した筆者らの結果によると、添加したゲルではミオシン重鎖の減少と多量体の形成が著しく進行し³⁵⁾、巨大なサイズのミオシン重鎖多量体に相当する成分²¹⁾の生成蓄積が認められた。これは、すり身の等級には関係なく同様に認められているので、本研究で述べた破断強度と破断凹みの変化は明らかに TGase活性の影響を反映している。ただし、二段加熱ゲルの弾力形成は二段目の加熱によるさらなるミオシン重鎖の多量化を伴わないことからそれによって直接付与されるのではなく、むしろ二段目の高温加熱によって形成される非共有結合の寄与^{30, 36)}が大きいと推定される。この問題については章を改め、第7章にてさらに論ずる。

また、最近、スケトウダラ冷凍すり身からTGase製剤を添加して調製したかまぼこのゲル物性に関する研究成果^{37, 38, 39)}がいくつか報じられたが、本研究とはTGase製剤の添加条件や予備加熱条件などが異なり、さらにゲル剛性とゲル強度の増加のバランスに注目して検討していないため詳細な比較検討をすることは出来なかった。

第4章 牛血漿粉末を添加したスケトウダラ二段加熱ゲルの品質

1. 緒言

品質の低いすり身から良質のかまぼこ(二段加熱ゲル)を製造する技術開発の一環として、第2章および第3章において微生物由来のTGase製剤による品質への影響を検討し、その成果を述べた。本章では第二の試みとして、スケトウダラの冷凍すり身から調製した肉糊にプラズマ粉末を添加して二段加熱ゲルを製造し、その品質に及ぼす影響を検討した。プラズマ粉末は以前から、かまぼこの弾力増強剤として市販されていた^{16, 40, 41)}が、近年パシフィック・ホワイティングの冷凍すり身を製品化する際に利用された^{13, 14)}ことからその有用性が見直された。しかし、実際の使用にあたっては、その効果を十分に発揮させるための条件や添加した製品の物性上の特徴などが明らかにされていないため、産業的な評価は未だ確立されているとは言えない現状にある。

そこで本研究では、市販のプラズマ粉末標品がスケトウダラ冷凍すり身から製造する二段加熱ゲルの品質に及ぼす影響について、主としてゲルの物性面から詳細に検討した。

2. 実験方法

1) 供試冷凍すり身 本研究で使用したスケトウダラ冷凍すり身の等級と性状をTable 4-1 に記載した。水分含量およびpHは統一検査法にしたがい測定した。第2章で述べたTGase製剤を利用したかまぼこゲルの品質改良の成果と比べるため、ここでは第2章と同じ冷凍すり身標品を用いた。

Table 4-1. Frozen surimi from walleye pollack

Grade	Product	Additives	Moisture	pH	Month of storage (-20°C)
Salted 2nd	JAPAN	Sugar: 10 % Salt: 2.5%	76.0%	6.80	2

2)二段加熱ゲルの調製 冷凍すり身を解凍後、小型サイレントカッター((株)柳屋製作所製)で、約1分間播潰の後、無塩すり身の場合は3%食塩を添加、加塩すり身の場合は食塩無添加で、さらにこれらにプラズマ粉末を0.5%添加して12分間播潰した。すり上がり後の肉糊の温度は約9℃とした。この肉糊を折径48mmのポリ塩化ビニリデン製チューブに充填し、所定温度(10℃の気相中または25, 30, 40, 50, 60, 70, 80℃の恒温水槽中)で所定時間(0~42時間)予備加熱した後、さらに90℃の水槽中で30分間加熱した。また、プラズマ粉末無添加の二段加熱ゲルを対照とした。なお、直接90℃で加熱して得たゲルは、直接加熱ゲルと呼ぶ。

ここで使用したプラズマ粉末は、太陽化学(株)より市販されている製品(商品名:フィッシュアップB)で、100%プラズマ粉末とされている。また、プラズマ粉末の成分は、タンパク質が74.0%、脂肪が0.2%、灰分が10.1%、水分が6.1%、その他が9.6%で、タンパク質はアルブミンおよびグロブリンよりなり、その比は40:60とされている⁴⁰⁾。

なお、本研究におけるプラズマ粉末の添加量は、塩摺り肉に対して0.3~5.0%の範囲で添加して検討した結果、以下に示すように、0.5%が適当であると判断されたので、主にこの値を用いることにした。

3)二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの測定 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの測定は第2章と同じ方法によった。

4)ゲル強度およびゲル剛性の計算方法 ゲル強度とゲル剛性の計算は第2章と同じ方法によった。

3. 実験結果

1)二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みに対するプラズマ粉末添加量の影響

0, 0.3, 0.5, 1.0, 3.0および5.0%のプラズマ粉末を添加した肉糊を、30℃で予備加熱した後90℃で30分加熱して得た二段加熱ゲルについて破断強度およ

び破断凹みを測定し、予備加熱時間との関係を Fig. 4-1 (A,B) に示した。これによると、いずれの場合も、予備加熱の経過にともない二段加熱ゲルの破断強度および破断凹みは増加し、3～5時間後に最大値に達したが、プラズマ粉末を添加したゲルの方が無添加のゲルに比べて常に速やかに増加し、より大きな値に達した。

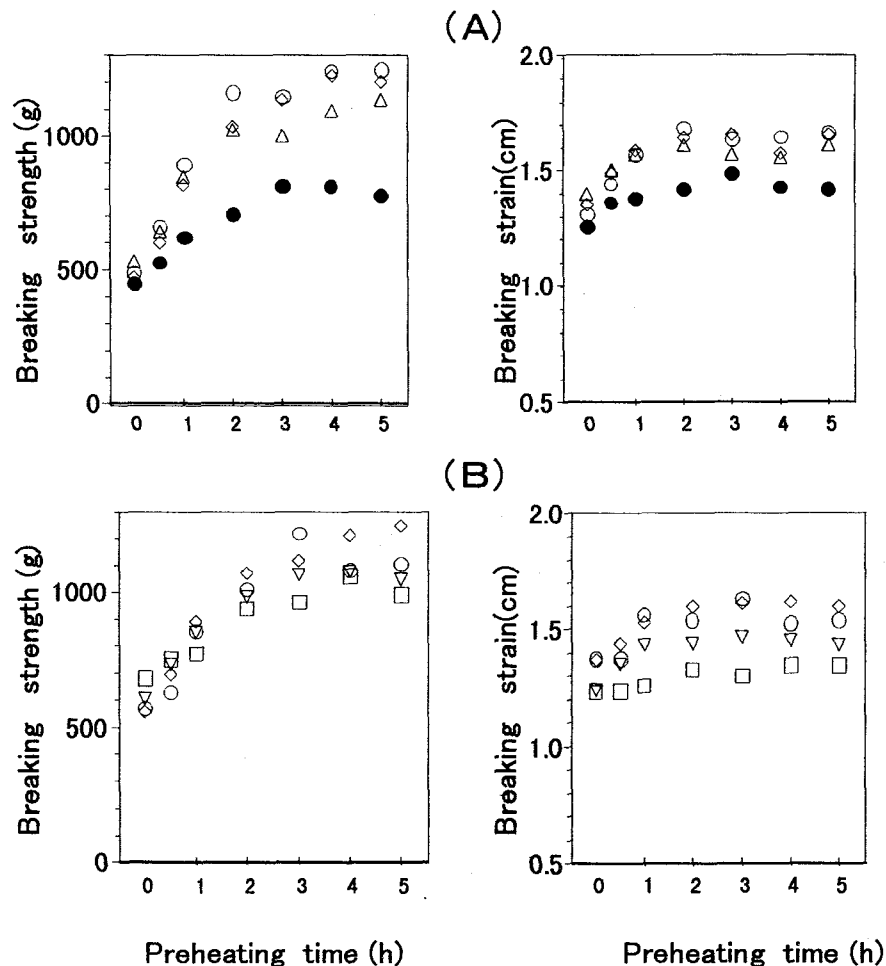


Fig.4-1 Changes in breaking strength and breaking strain of two-step heating gel prepared from salt-ground meat with bovine plasma powder as a function of preheating time.

(A) 0.3 - 1.0% plasma ; (B) 1.0 - 5.0% plasma

Salted frozen surimi (2nd grade) prepared from walleye pollack was ground without (●) and with of 0.3 (△), 0.5 (○), 1.0 (◇), 3.0 (▽), and 5.0 (□) % of a food additive, bovine plasma powder. The temperature of the salt-ground meat was maintained at 9°C or less. The salt-ground meat was stuffed into a polyvinylidene chloride tube (φ48mm) and preheated at 30°C to induce setting, followed by heating at 90°C for 30 minutes. The two-step heating gel was sliced at 25mm thickness and assessed for breaking strength (g) and breaking strain (cm) with a rheometer (Fudoh NRM2002J) using a spherical plunger (φ5mm).

添加量が0.3, 0.5および 1.0%の場合は(Fig. 4-1(A)), 破断強度と破断凹みは0.3%ではやや低い値を示すものの、0.5と 1.0%の場合はほとんど同じ値となった。しかし、添加量が 3.0%になると(Fig. 4-1(B)), 破断強度は添加量が 1.0%の場合より低く、さらに 5.0%になるともっと低下した。一方、破断凹みも、添加量が 3.0% と 5.0%では 1.0%以下の場合に比べてその値が小さかった。

これらの結果から、本研究では以下の実験におけるプラズマ粉末の添加量を肉糊に対して 0.5%に定めて行うこととした。

2) 予備加熱にともなう二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの変化とプラズマ粉末添加の影響 プラズマ粉末を添加した肉糊を 10, 25, および 30℃で予備加熱した後に90℃で加熱して得た二段加熱ゲルについて、破断強度および破断凹みと予備加熱時間の関係を Fig. 4-2(A, B, および C)に示した。これによると添加の有無によらず予備加熱の経過にともないいずれも破断強度と破断凹みが増加し、特にプラズマ粉末を添加した方がより速く、かつ大きな値に達する点は Fig. 4-1 の場合と同じであった。また、予備加熱温度が高いほど破断強度と破断凹みは高い値に達する傾向を示した。

次に、プラズマ粉末を添加した肉糊を 40, 50, 60, 70および 80℃で予備加熱した後、90℃で加熱して得た二段加熱ゲルについて、破断強度および破断凹みと予備加熱時間の関係を Fig. 4-3(A, B, C, D, および E)に示した。これによると、いずれの予備加熱温度の場合でも、プラズマ粉末を添加した方の破断強度と破断凹みが無添加のものよりも大きい値を示した。ただし、それらの値は、10~30℃で予備加熱した二段加熱ゲルの値に比べていずれも低く、また予備加熱温度が高くなるにつれて低い値となる傾向を示した。なお、40℃で予備加熱した二段加熱ゲルの破断強度と破断凹み(Fig. 4-3(A))は、プラズマ粉末の添加に関わりなく予備加熱の初期にいったん増加し、添加の場合にはその後減少する傾向を示すのに対し、添加した方はその後ほぼ一定値を保った。また、50および60℃で予備加熱した二段加熱ゲルの場合(Fig. 4-3 (B)および(C))も、添加の方が予備加熱時間の経過にともない破断強度と破断凹みが著しく減少するのに対し、添加した方の破

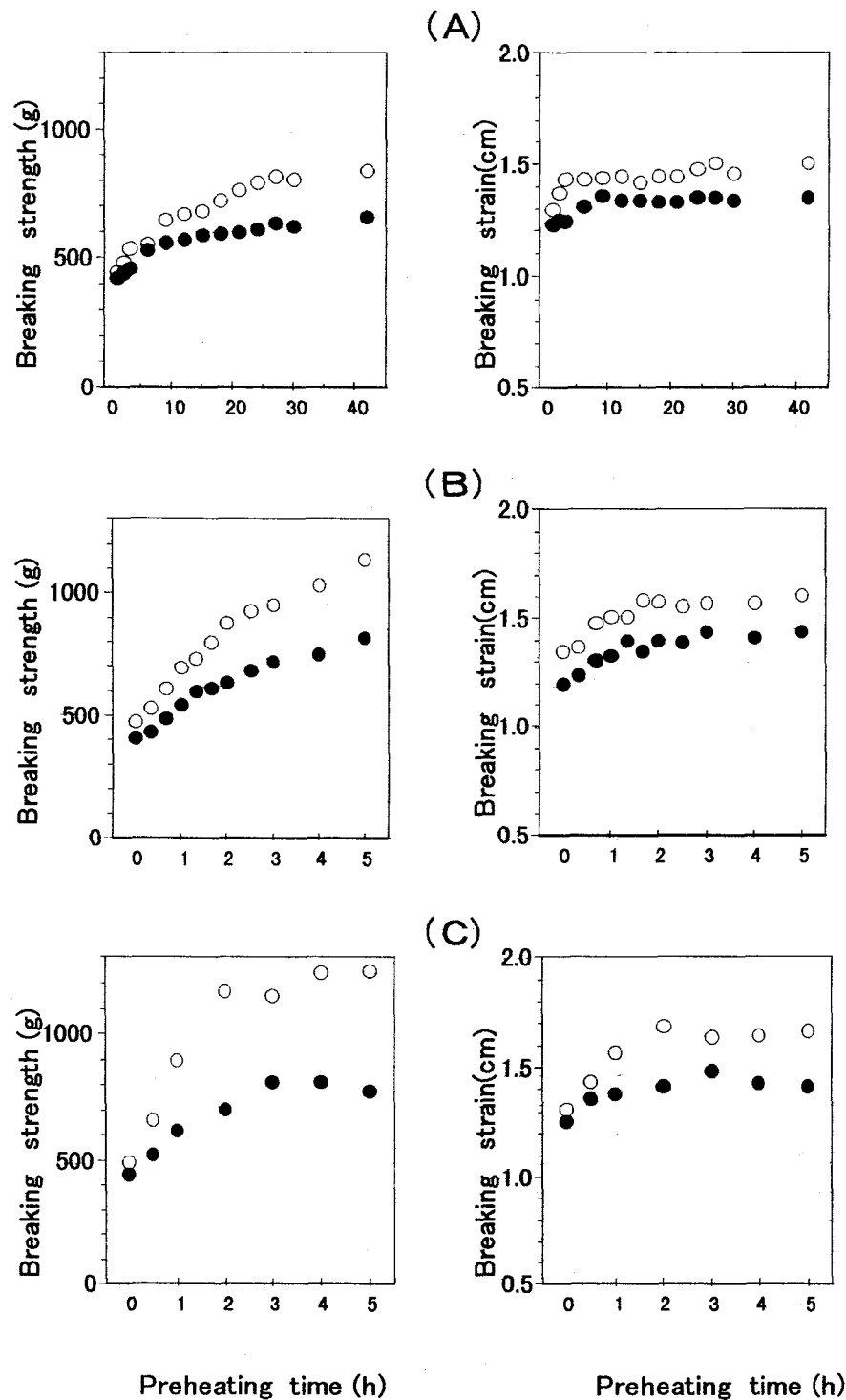


Fig.4-2 Changes in breaking strength and breaking strain of two-step heating gel prepared from salt-ground meat with bovine plasma powder as a function of preheating time at various temperatures.

(A) 10°C (in air bath); (B) 25°C (in water bath); (C) 30°C (in water bath)

The preparation of two-step heating gel and the assessment of breaking strength and breaking strain were conducted as shown in Fig.4-1, except that two-step heating gel with 0.5% plasma powder was formed through preheating at 10(A), 25(B), and 30(C)°C prior to heating at 90°C.

●, without plasma; ○, with 0.5% plasma

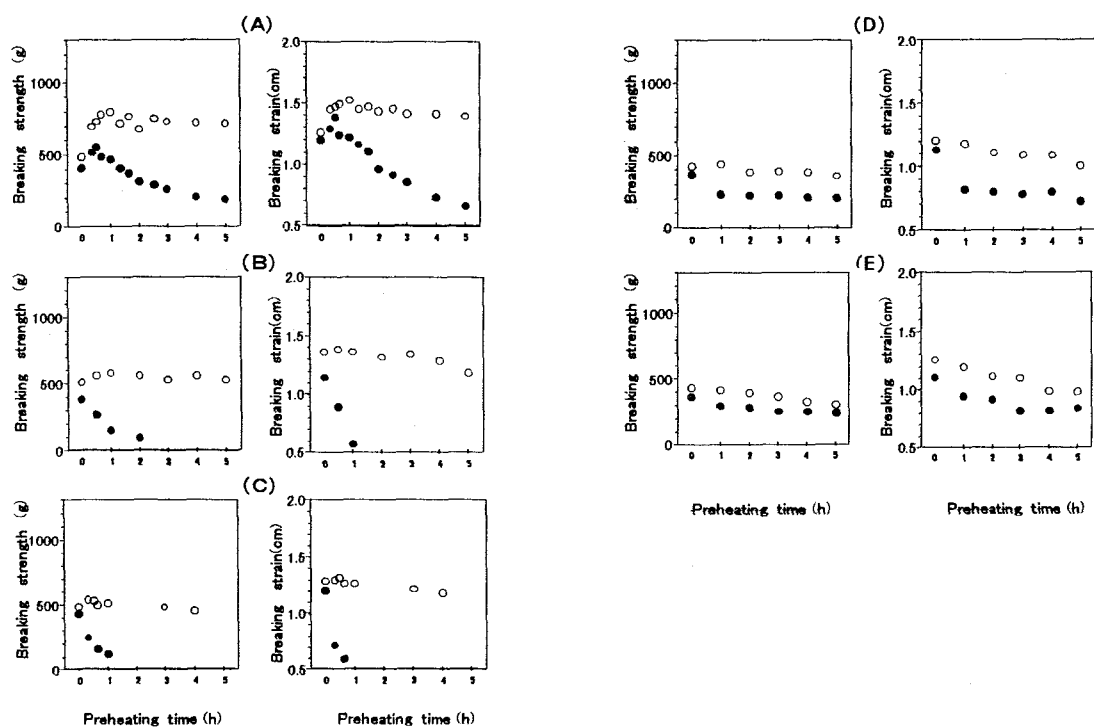


Fig.4-3 Changes in breaking strength and breaking strain of two-step heating gel prepared from salt-ground meat with bovine plasma powder as a function of preheating time at various temperatures.

(A) 40°C ; (B) 50°C ; (C) 60°C ; (D) 70°C ; (E) 80°C

The preparation of two-step heating gel and the assessment of breaking strength and breaking strain were conducted as shown in Fig.4-2, except preheating was at 40(A), 50(B), 60(C), 70(D), 80(E) °C.

●, without plasma ; ○, with 0.5% plasma

断強度はいったんわずかに増加した後にその値を保つか、またはわずかに減少する傾向を示し、40°Cの場合と良く似ていた。また、70°Cで予備加熱した二段加熱ゲルの場合 (Fig. 4-3(D)) は、無添加のゲルの破断強度と破断凹みがともに予備加熱初期に急激に減少した後にゆるやかな減少傾向を示すのに対し、添加した方では予備加熱初期からゆるやかに減少した。また、80°Cで予備加熱した二段加熱ゲルの場合 (Fig. 4-3(E)) は、プラズマ粉末を添加した方の破断強度と破断凹みがいくぶん大きな値を保つもののいずれもゆるやかに減少する傾向を示した。

次に、肉糊を90°Cで直接加熱して得た直接加熱ゲルについて破断強度および破断凹みと加熱時間の関係を Fig. 4-4 に示した。これによると、プラズマ粉末を

添加したゲルの方が破断強度と破断凹みともに無添加のものより僅かに大きな値を示したが、予備加熱の経過にともない加熱初期と同程度の差を保ちながらいずれも減少する傾向を示した。

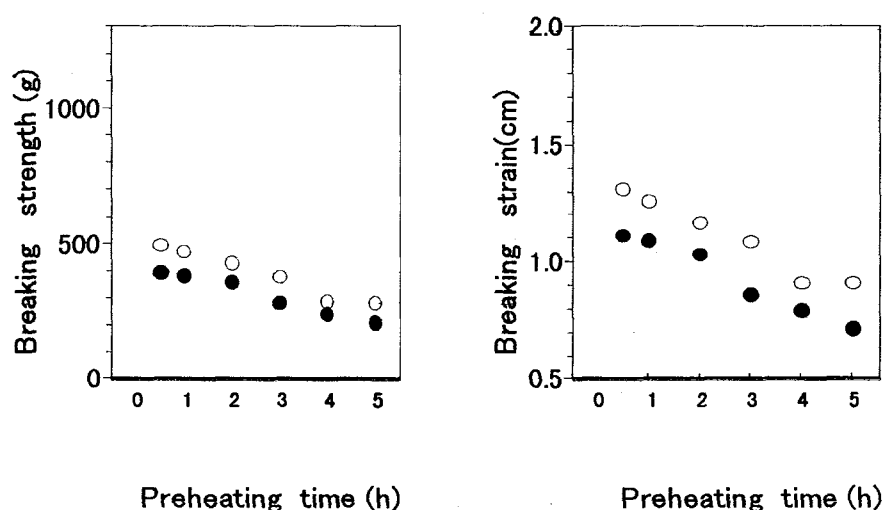


Fig.4-4 Changes in breaking strength and breaking strain of heating gel prepared from salt-ground meat with bovine plasma powder as a function of heating time at 90°C.

The salt-ground meat was prepared as shown in Fig.4-2 and directly heated at 90°C. The breaking strength and breaking strain of the heating gel thus formed were assessed as shown in Fig.4-2.

●, without plasma ; ○, with 0.5% plasma

これらの予備加熱温度の中で60°Cは産業界において関心の高い戻り温度帯であることから、特に60°Cにおける予備加熱ゲルについて破断強度と破断凹みの経時変化を Fig. 4-5 に示した。これによると、プラズマ粉末を添加した方の破断強度と破断凹みは、無添加のものに比べてかなり大きい値を示している。先に示した Fig. 4-3 (C) の二段加熱ゲルの結果をも併せて考察すると、プラズマ粉末無添加の二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みは予備加熱初期から急激に減少し予備加熱ゲルとほぼ同様の値となる。しかし、添加した場合の破断強度と破断凹みは、二段加熱ゲルも予備加熱ゲルともに同様な水準の高い値を示し、その値を保っている。この事実は、プラズマ粉末の添加が、塩すり身(肉糊)のいわゆる戻り(または火戻り)現象を抑制するような効果を及ぼすことを示している。

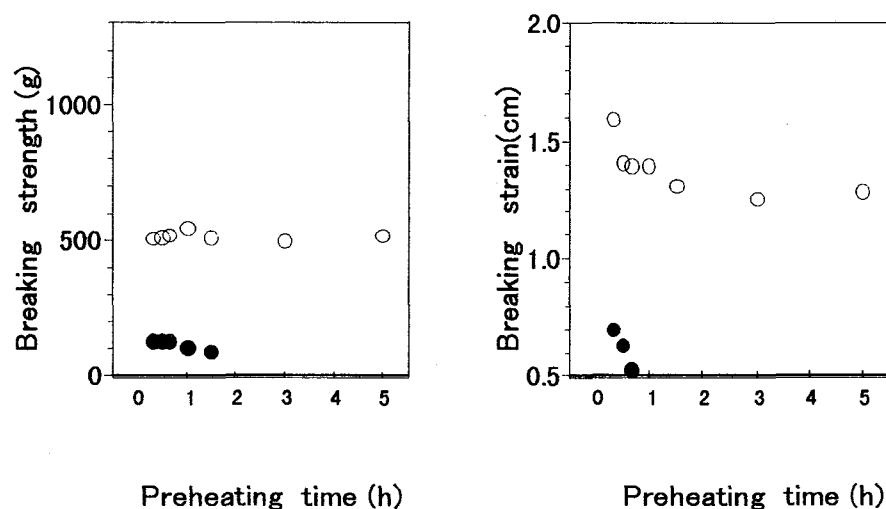


Fig.4-5 Changes in breaking strength and breaking strain of preheated gel prepared from salt-ground meat with bovine plasma powder as a function of pre-heating time at 60°C.

The preheated gel was prepared as shown in Fig.4-3(C), and the breaking strength and breaking strain were assessed without heating at 90°C.

●, without plasma ; ○, with 0.5% plasma

3) プラズマ粉末を添加した二段加熱ゲルおよび直接加熱ゲルのゲル強度とゲル剛性 得られた二段加熱ゲルについて物性上の特徴を評価するために、破断強度および破断凹みから計算したゲル強度およびゲル剛性と予備加熱時間の関係を、Fig. 4-6 および Fig. 4-7 に示した。

まず、10、25および 30°Cで予備加熱した二段加熱ゲルのゲル強度 (Fig. 4-6 (A), (B) および (C)) は、プラズマ粉末の添加に関わりなく、いずれも予備加熱の経過にともない増加しているが、プラズマ粉末を添加したものの方がより速く、かつ大きな値に達し、またその増加の程度は予備加熱温度が高いほど大きい傾向を示した。一方、ゲル剛性 (Fig. 4-7 (A), (B) および (C)) もプラズマ粉末を添加した方が速やかに増加し、かつ大きな値に達した。また、ゲル剛性の増加の度合は、無添加の方では予備加熱温度による差が極めて小さかったが、プラズマ粉末を添加した方は予備加熱温度が高いほど大きくなった。次に、40°Cで予備加熱した二段加熱ゲルのゲル強度 (Fig. 4-6 (D)) は、プラズマ粉末無添加の方が予備加熱

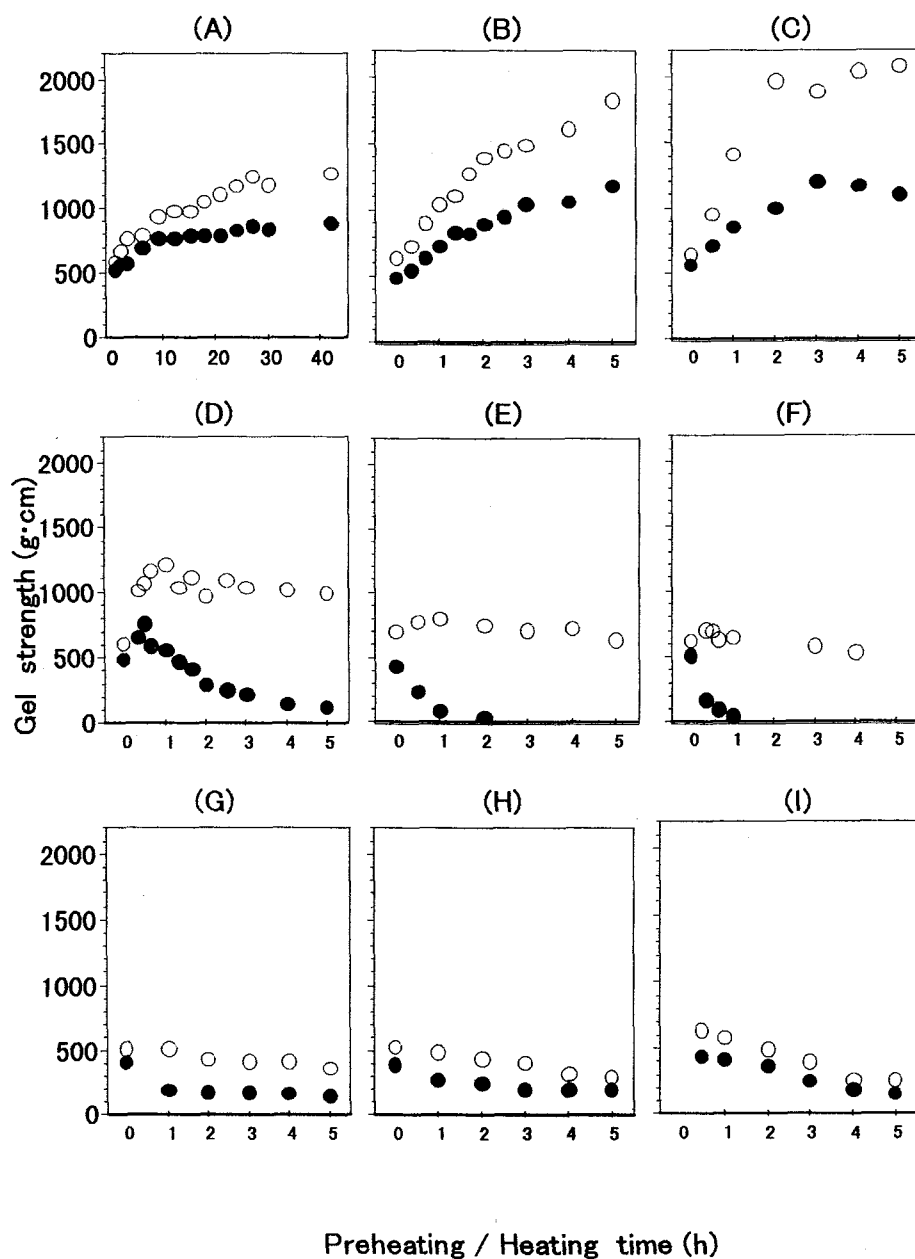


Fig.4-6 Changes in gel strength of two-step heating gel prepared from salt-ground meat with bovine plasma powder as a function of preheating time at various temperatures.

(A) 10; (B) 25; (C) 30; (D) 40; (E) 50; (F) 60; (G) 70; (H) 80; (I) 90°C.

From the data shown in Figs.4-2,4-3, and 4-4, the gel strength was calculated as (breaking strength \times breaking strain).

●, without plasma ; ○, with 0.5% plasma

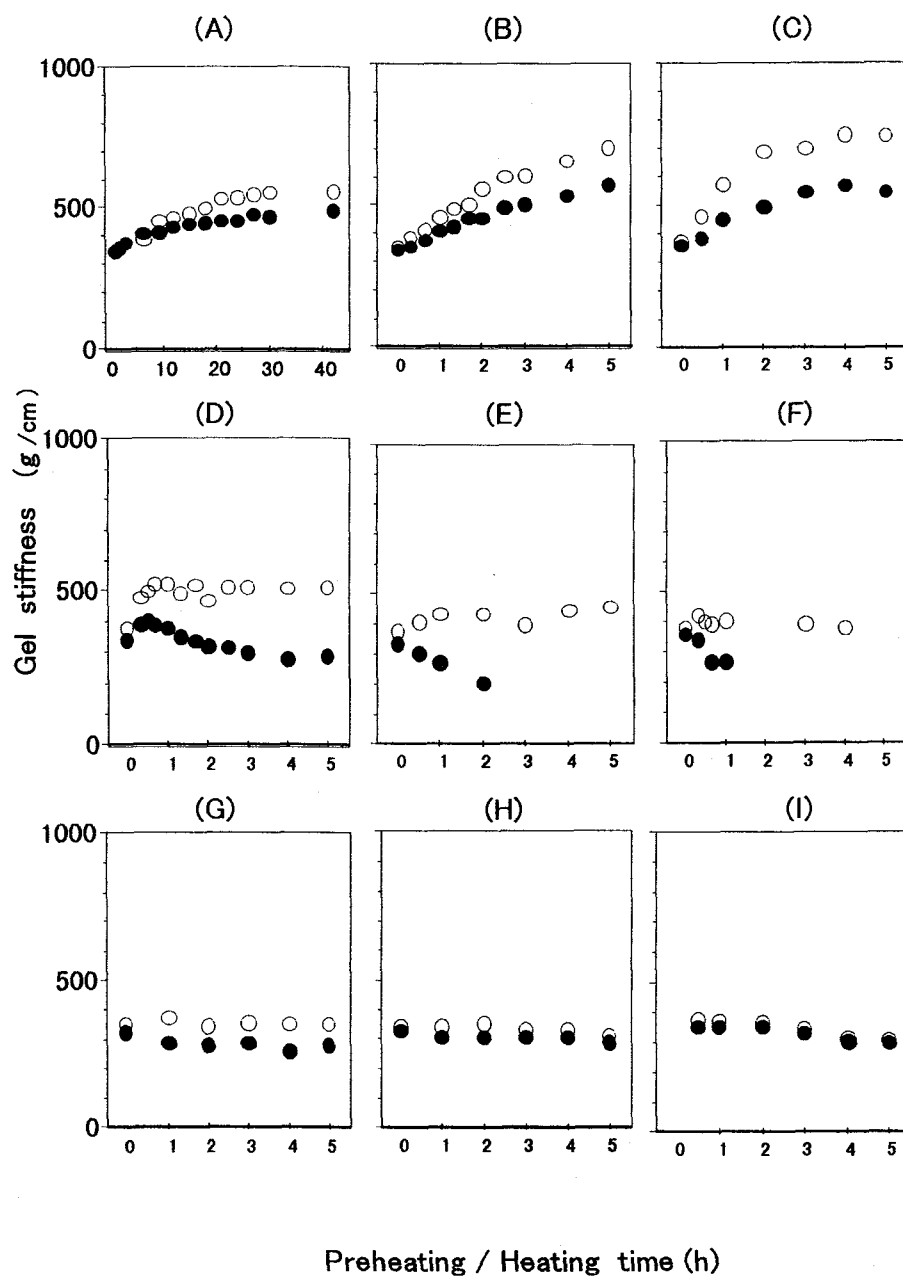


Fig.4-7 Changes in gel stiffness of two-step heating gel prepared from salt-ground meat with bovine plasma powder as a function of preheating time at various temperatures.

(A) 10; (B) 25; (C) 30; (D) 40; (E) 50; (F) 60; (G) 70; (H) 80; (I) 90°C.

From the data shown in Figs.4-2,4-3, and 4-4, the gel stiffness was calculated as (breaking strength \div breaking strain).

●, without plasma; ○, with 0.5% plasma

の経過にともないいったん増加した後減少するのに対し、添加した方はほぼ一定の値を保った。また、ゲル剛性(Fig. 4-7(D))も、無添加の場合はいったん増加の後にゆるやかに減少するのに対し、添加した方はいったん増加した後ほぼその値を保った。50および60℃で予備加熱した二段加熱ゲルのゲル強度(Fig. 4-6(E)および(F))は、プラズマ粉末無添加の方は予備加熱の経過にともない著しく減少したが、添加した方はほぼ一定の数値を保ち、ゲル剛性(Fig. 4-7(E)および(F))も、無添加の減少傾向に対し、添加した方はほぼ一定の数値を保った。

70℃で予備加熱した二段加熱ゲルのゲル強度(Fig. 4-6(G))は、プラズマ粉末無添加のゲルは予備加熱の初期に大きく減少した後ほぼその値を保ったが、添加した方は予備加熱の経過にともないゆるやかに減少した。一方、ゲル剛性(Fig. 4-7(G))は無添加の方が減少傾向を示すのに対し、添加した方はほぼその値を保った。80℃で予備加熱した二段加熱ゲルのゲル強度(Fig. 4-6(H))は、プラズマ粉末の添加に関わらず、ゆるやかな減少傾向を示したのに対し、ゲル剛性(Fig. 4-7(H))はほぼ一定の低い値を保った。

90℃で加熱した直接加熱ゲル(Fig. 4-6(I)および4-7(I))も、プラズマ粉末の添加に関わらず、ゲル強度は減少傾向を示し、ゲル剛性はほぼ一定の低い値を保った。

4. 考察

プラズマ粉末を添加したかまぼこ(二段加熱ゲル)を噛んだ食感は、無添加の二段加熱ゲルを全体に一層強くしたような食感であり、特に10～30℃で予備加熱した二段加熱ゲルは著しく硬かったが、同時にしなやかさも伴った食感で、市販品と違和感の少ないものであった。また、40～60℃にて予備加熱して調製したものでも、プラズマ粉末無添加の二段加熱ゲルで経験されるいわゆる戻りを伴った食感とは異なるものになった。

スケトウダラ冷凍すり身の肉糊から調製した二段加熱ゲルの物性は、通常予備加熱温度が30℃以下と40℃以上では異なる経時変化を示す⁴²⁾が、本研究におけるプラズマ粉末を添加して調製した二段加熱ゲルの場合も、30℃以下と40℃以上

では異なる破断強度と破断凹みの経時変化を示した。ただし、30℃以下の場合にはプラズマ粉末無添加の二段加熱ゲルと同じ傾向の経時変化を示したが、40～60℃の場合は明らかに異なり、プラズマ粉末無添加の二段加熱ゲルに起こるような脆弱化が起こらず、破断強度と破断凹みは予備加熱初期の値を長く維持した。プラズマ粉末を添加した場合には、予備加熱によって一度形成されたゲル構造がその後の加熱の影響を受け難いほどしっかりしたものになったものと推定されるが、これは同温度で予備加熱時間を延長したり、それに引き続いて90℃加熱をしても、それ以上物性が変化しないことから支持されるものである。

10～30℃での予備加熱あるいは40℃での予備加熱初期における二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの経時変化を見ると、プラズマ粉末の添加により予備加熱にともなう破断強度と破断凹みの増強効果が、より速く、かつ大きく現れることが示された。ただし、プラズマ粉末の添加により、10～30℃で予備加熱した二段加熱ゲルのゲル強度が大きく増加し、かつゲル剛性もゲル強度ほどではないが同じ傾向で増加していること、また90℃で得た直接加熱ゲルのゲル剛性がプラズマ粉末添加の有無に関わらずほぼ同値であることなどの事実から判断すると、プラズマ粉末を添加した二段加熱ゲルは、破断強度と破断凹みの双方が無添加と同傾向かつ違和感のない、いわば比較的釣り合いが取れた状態で強化されていると言える。

また、40～70℃の予備加熱にともなう二段加熱ゲルの経時変化から、一度形成されたゲル構造がプラズマ粉末添加により容易に崩壊されないように補強されたことが強く示唆される。特に、50～70℃において得た二段加熱ゲルでは、それ以下の温度で得られたゲルに見られた破断強度と破断凹みの顕著な増強効果は起こらないものの、予備加熱の延長にともなう破断強度と破断凹みの経時的な減少を抑制するようにプラズマ粉末が働いていると言える。しかし、80℃で予備加熱した二段加熱ゲルと90℃の直接加熱ゲルにおいては、予備加熱および加熱時間の経過にともないいずれの破断強度と破断凹みも共に減少し、プラズマ粉末はその減少を抑止できないことが示された。

プラズマ粉末の水溶液は60℃以上でゲル化する⁴¹⁾とされている。プラズマ

粉末の10%水溶液から形成されるそれ自体のゲルは滑らかであるが、かまぼこに比べてはるかに脆弱である⁴¹⁾。また、本研究の実験結果から、肉糊への添加の最適量は0.5%であることを知ったので、0.5%のプラズマ粉末水溶液を90℃で加熱してみたが、なんらゲルは形成されなかった。したがって、プラズマ粉末本体の形成するゲルがプラズマ粉末を添加した二段加熱ゲルの物性に大きな影響を及ぼしているとは考えにくい。

本研究で使用したプラズマ粉末の市販製品は、どのような成分組成から成るのかその詳細は明らかではないが、血漿中には100種以上のタンパク質が含まれ、その機能も多岐にわたる^{17, 43)}と言われる。すなわち、血液凝固因子として知られるTGaseやフィブリノーゲン(分子量が30万以上の糖タンパク質)も含まれる¹⁷⁾という報告があり、これらの成分が肉糊のゲル化に影響を及ぼしていると推察できるが、プラズマ粉末によるかまぼこの破断強度と破断凹みの強化作用の分子機構については、今後の詳細な検討を待たねばならない。ただし、60℃以上に保持するとプラズマ粉末自体が変性を起こすことも予想される⁴¹⁾ことから、この温度以上における予備加熱ゲルおよび直接加熱ゲルの物性の経時変化には、変性したプラズマ粉末が影響を及ぼしている可能性も考えられる。一方、60℃以下の温度で調製した二段加熱ゲルにはプラズマ粉末の変性の影響はほとんど無いと推察されるので、これが優れた物性のゲルを形成する原因であるかもしれない。それゆえ、10～30℃では、温度が高いほど通常の二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みに対して強く上乘せする形で現れ、40～60℃では、通常の二段加熱ゲルの破断強度と破断凹み値に対して温度が高くなるほどそれらの減少を抑制する形で現れると推定した。

プラズマ粉末による二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの増強効果は、添加量が0.3～1.0%の間に大きな差はなかったが、1.0から3.0%へと増えると相対的に弱まり、さらに5.0%になるとその抑制傾向が強まる(Fig. 4-1(B))。つまり、添加量が1.0%以上になると予備加熱による弾力増強をかえって妨げるようになる。この現象が、肉糊に対する添加物の量が多すぎる時にそれらが水相中に溶けきらず粉体として散在することによるのか、添加物自体の有する低い物性が反映

されたことによるのか、または魚肉Mfタンパク質の濃度が相対的に希釈されたことによるのかは明らかではない。

第5章 等級の異なるスケトウダラ冷凍すり身に牛血漿粉末を添加して調製した二段加熱ゲルの品質

1. 緒言

さきに第4章において、スケトウダラの冷凍加塩すり身(陸上2級品)にプラズマ粉末を添加して二段加熱ゲルを作り、その破断強度と破断凹みに対する影響を調べた。その結果、予備加熱温度が30℃以下では二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みを強化するように、また40℃以上では予備加熱にともなうそれらの減少を抑制するように作用すること、さらにその添加量は肉糊に対して0.5%が適当であることなどを明らかにした。

そこで本章では、等級の異なるさまざまなスケトウダラ冷凍すり身に市販のプラズマ粉末を添加して二段加熱ゲルを製造し、その品質に及ぼす影響について比較検討した。

2. 実験方法

1) 供試冷凍すり身 本研究で使用した6種類のスケトウダラ冷凍すり身の等級と性状をTable 5-1に記載した。なお、添加物の内容と量についてはメーカーからの聞き取りによる。また、水分含量およびpHは統一検査法にしたがい測定した。

2) 二段加熱ゲルの調製 二段加熱ゲルの調製は第4章と同じ方法によった。なお、SA級すり身と2級のすり身中のタンパク質濃度を揃える際には、添加物を加える前のすり身のタンパク質濃度が同一となるようにSA級の方に加水した。

3) 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの測定 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの測定は第2章と同じ方法によった。

4) ゲル強度およびゲル剛性の計算方法 ゲル強度とゲル剛性の計算は第2章と

同じ方法によった。

Table 5-1. Frozen surimi from walleye pollack

Grade	Product	Additives	Moisture	pH	Month of storage (-20°C)
SA	U. S. A.	Sugar: 9 % PP : 0.2%	75.5%	7.24	14
SA	U. S. A.	Sugar: 9 % PP : 0.2%	76.2%	7.16	10
2nd	JAPAN	Sugar: 5 % PP : 0.2%	80.6%	7.15	2
2nd	JAPAN	Sugar: 5 % PP : 0.2%	80.6%	7.34	0
Salted FA	JAPAN	Sugar: — Salt : —	73.3%	6.70	4
Salted 2nd	JAPAN	Sugar: 10 % Salt: 2.5%	76.0%	6.80	2

PP: polyphosphate salt.

—: no record

3. 実験結果

1) 二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みに対するプラズマ粉末添加の影響 Table 5-1. に記載した6種類の冷凍すり身に対して、プラズマ粉末を添加した肉糊を25°Cで予備加熱して調製した二段加熱ゲルの破断強度および破断凹みを測定し、予備加熱時間との関係を Fig. 5-1 に示した。

いずれの二段加熱ゲルの場合も、予備加熱の経過にともない破断強度と破断凹みは増加するが、プラズマ粉末を添加した方がより速やかにかつ大きな値に達した。また、破断強度は、2級品の1種と加塩FA級品の場合を除いて、予備加熱5時間後もなお最大値に達せず増加し続け、この傾向はプラズマ粉末を添加したものの方がより著しかった。これに対して、破断凹みはほとんど5時間以内に最大値に達していた。

また、プラズマ粉末の添加による二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みへの影響はすり身の等級により異なり、見かけ上等級の劣るすり身の方が大きく強化される傾向があった。すなわち、等級の優れたSA級品や加塩FA級品においては、予備

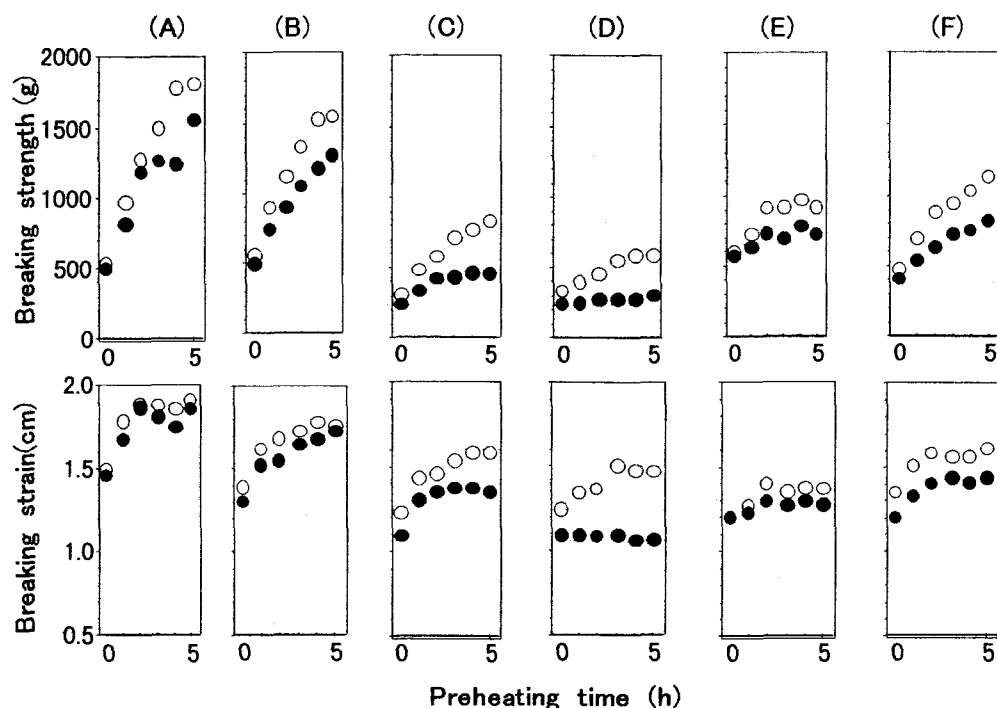


Fig.5-1 Changes in breaking strength and breaking strain of two-step heating gel from walleye pollack frozen surimi of different grades with bovine plasma powder as a function of preheating time at 25°C.

(A) SA grade ; (B) SA grade ; (C) 2nd grade ; (D) 2nd grade ;
(E) Salted FA grade ; (F) Salted 2nd grade.

Frozen surimis prepared from walleye pollack were ground with 3.0% NaCl in the presence (○) and absence (●) of 0.5% bovine plasma powder. The temperature of the salt ground meat was maintained at 9°C or less. The salt-ground meat was stuffed into a polyvinylidene tube (ϕ 48 mm) and preheated at 25°C for various times, followed by heating at 90°C for 30 minutes. The two-step heating was sliced at 25mm thickness and assessed for breaking strength (g) and breaking strain (cm) with a rheometer (Fudoh NRM2002J) using a spherical plunger (ϕ 5mm).

加熱の経過にともない、プラズマ粉末を添加したゲルの方が、無添加の場合に比べて破断強度で10～20%、破断凹みで5～10%とほぼ一定の割合で常に高い値となるのに対し、2級品においてはプラズマ粉末の添加によって破断強度で40～100%、破断凹みで13～40%ほど無添加に比べて高い値となった。

以上のように、プラズマ粉末を添加した二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの値は、本来のすり身が保有しているゲル形成能の優劣がそのまま反映し、本来高い物性を示す品質のものではさらに高い値に達するが、それらの物性値の低いものではプラズマ粉末によって強化を図ってもなお低い値にとどまった。すなわ

ち、2級、加塩2級、および加塩FA級のすり身にプラズマ粉末を添加して得た二段加熱ゲルは、SA級のすり身にプラズマ粉末を添加しないで調製したものの破断強度と破断凹みともに及ばない低い値にとどまった。

次に、プラズマ粉末を添加した肉糊を 40℃で予備加熱して得た二段加熱ゲルの破断強度および破断凹みと予備加熱時間との関係を Fig. 5-2 に示した。これによると、25℃の場合と異なり、二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みは予備加熱の経過にともなう一方的な増加はみられなかった。プラズマ粉末無添加の場合には予備加熱の経過にともなう破断強度と破断凹みの低下が起きたが、プラズマ粉末を添加した場合はこれを抑制した。SA級および加塩FA級品では、予備加熱の初期に一旦僅かに増加した後減少する傾向を示しているが、プラズマ粉末の添加によりその減少が抑制され、ほぼ一定値を保った。無添加のゲルが最大値に達する条件下で比べれば、SA級に対するプラズマ粉末添加による強化の程度は破断強度で4～19%、破断凹みで2～5%であった。一方、2級品では、破断強度と破断凹みが無添加のものでは一方的に減少する傾向を示すのに対し、プラズマ粉末を添加したゲルではほぼ初めの値を保った。また、この場合の破断強度と破断凹みの最大値は予備加熱時間が0の時であるが、プラズマ粉末の添加による増加の程度は破断強度で30%、破断凹みで13%であった。一方、加塩2級品の破断強度と破断凹みは、無添加では一旦増加した後大きく減少しているが、プラズマ粉末を添加したゲルではその値を保った。プラズマ粉末を添加した二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みは、無添加のゲルの最大値と比べると破断強度で30%、破断凹みで7%程大きいものであった。

このように、40℃の予備加熱ではいずれの等級のすり身からの場合も、無添加のゲルの破断強度と破断凹みが最大値に達した後に低下する傾向を示すため、プラズマ粉末を添加したゲルと無添加のものと破断強度および破断凹みの差は予備加熱時間に伴って大きくなり、特にこの差異は2級すり身の場合に大きかった。しかし、40℃の予備加熱の場合も、プラズマ粉末の添加による破断強度と破断凹みの強化の度合には限界があり、プラズマ粉末を添加して調製した二段加熱ゲルの物性は、SA級のすり身からプラズマ粉末を無添加で調製した二段加熱ゲル

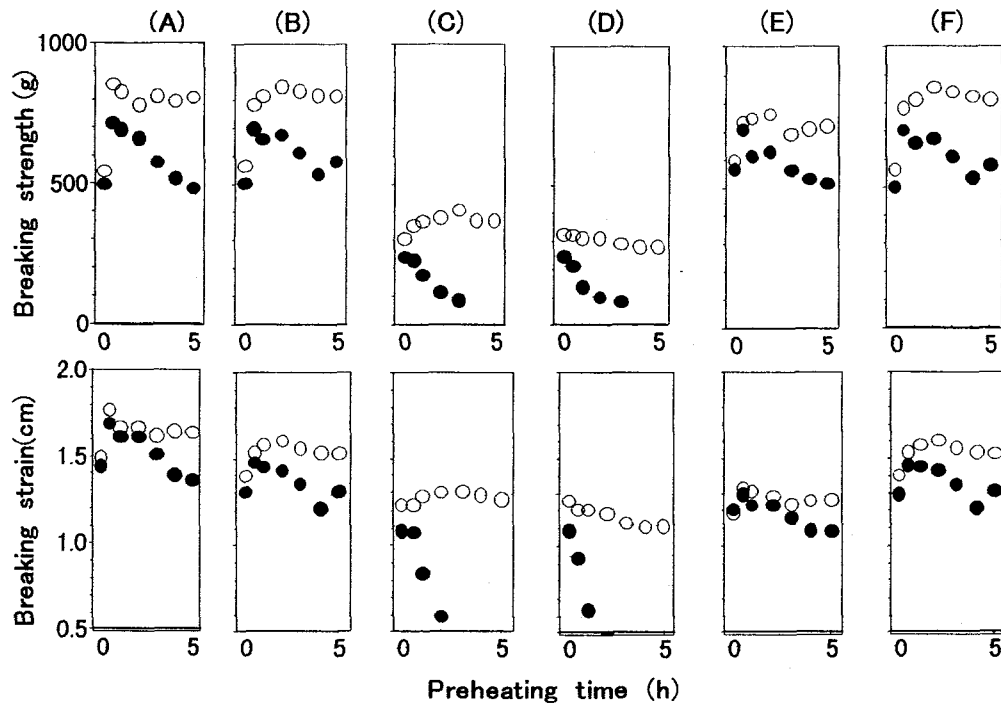


Fig.5-2 Changes in breaking strength and breaking strain of two-step heating gel from walleye pollack frozen surimi of different grades with bovine plasma powder as a function of preheating time at 40°C.

Salt-ground meats were prepared from walleye pollack frozen surimi with and without 0.5% bovine plasma powder. Preparation of two-step heating gels were prepared as in Fig.5-1, except that the preheating of the salt-ground meat was made at 40°C.

The breaking strength (g) and the breaking strain (cm) were measured as in Fig. 5-1.

(A) ~ (F), ●, and ○; the same as in the legend of Fig.5-1.

のそれよりも例外なく劣るものであった。加塩2級と加塩FA級の場合には、プラズマ粉末の添加により破断強度がSA級のすり身(無添加)から調製した二段加熱ゲルに匹敵したが、破断凹みはなお及ばなかった。

2) プラズマ粉末を添加して得た二段加熱ゲルのゲル強度とゲル剛性 調製された二段加熱ゲルの物性上の特徴を評価するために、破断強度および破断凹みから計算によって求めたゲル強度およびゲル剛性と予備加熱時間との関係を、Fig. 5-3 および Fig. 5-4 に示した。

まず、肉糊を 25°Cで予備加熱して得た二段加熱ゲルの場合(Fig. 5-3)、ゲル強

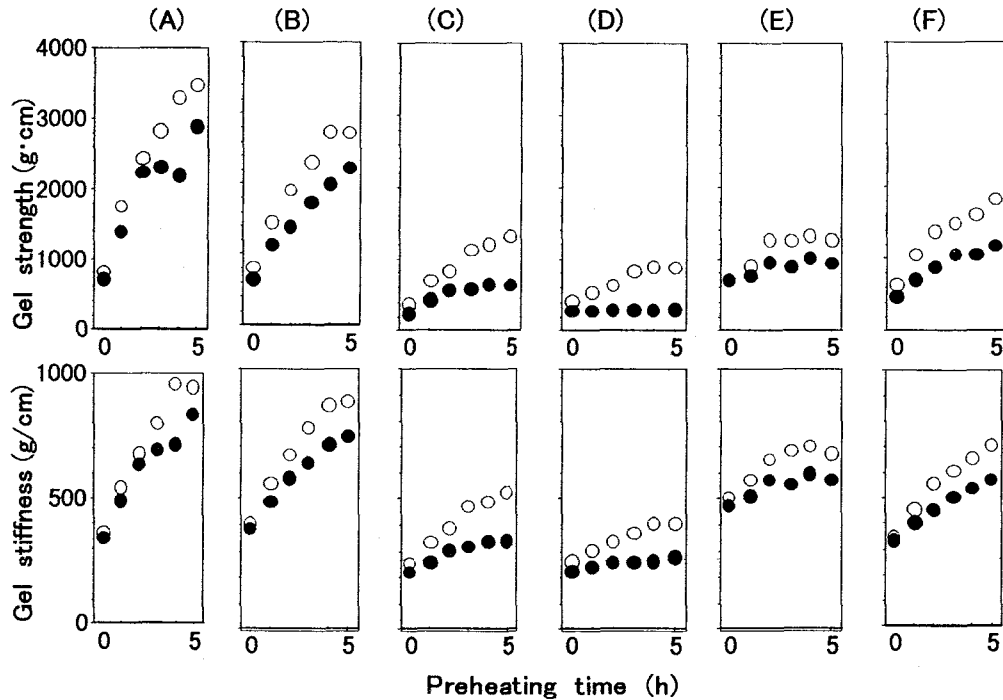


Fig.5-3 Changes in gel strength and gel stiffness of two-step heating gel with bovine plasma powder as a function of preheating time at 25°C.

From the data shown in Fig.5-1, the gel strength was calculated as breaking strength \times breaking strain and the gel stiffness was calculated as breaking strength \div breaking strain.

(A) ~ (F), ●, and ○; the same as in the legend of Fig.5-1.

度とゲル剛性に対するプラズマ粉末添加の影響は、いずれも破断強度に対する影響(Fig. 5-1)の場合と良く似た傾向を示した。また、いずれの等級のすり身から調製した二段加熱ゲルでも、プラズマ粉末添加によりゲル強度とゲル剛性の値が高くなることが認められた。しかし、その効果には限界があり、等級の低いすり身にプラズマ粉末を添加して得た二段加熱ゲルは、等級の高いすり身から無添加で調製した二段加熱ゲルの値を越えるものにはならなかった。

次に、40°Cで予備加熱した場合(Fig. 5-4)、プラズマ粉末の添加によりゲル強度とゲル剛性が高い値となり、また予備加熱にともなうゲル強度とゲル剛性の減少を抑制して一定値を保つ効果を示した。しかし、この場合もその効果には限界があり、等級の低いすり身から調製した二段加熱ゲルは等級の高いすり身から調製したゲルの値を越えることはなかった。

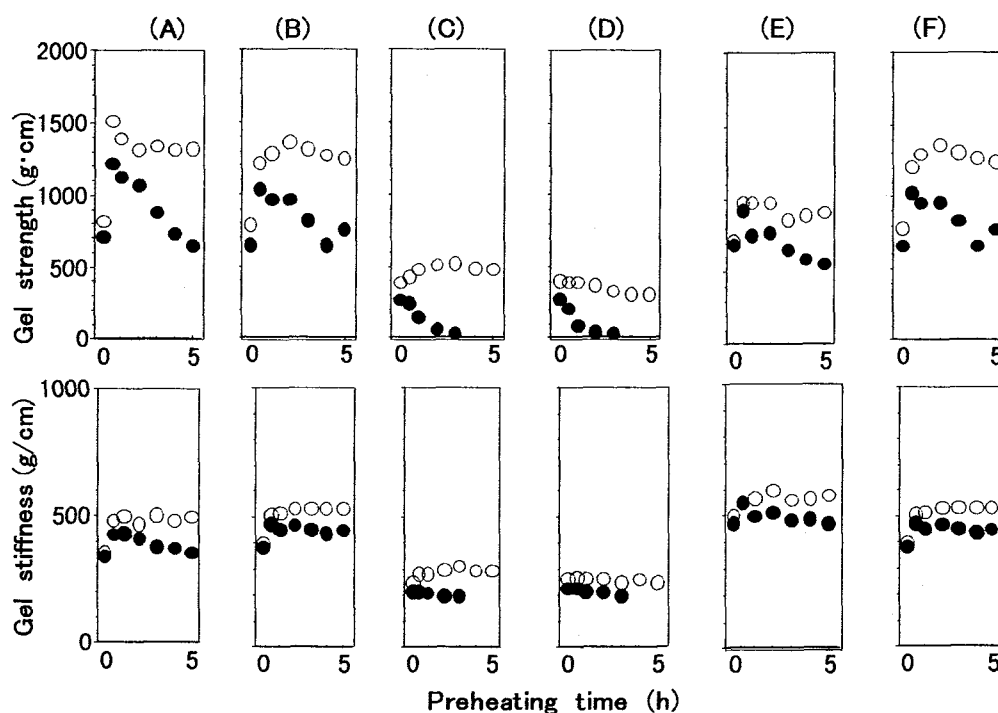


Fig.5-4 Changes in gel strength and gel stiffness of two-step heating gel with bovine plasma powder as a function of preheating at 40°C.

From the data shown in Fig.5-2, the gel strength and gel stiffness were calculated as described in the legend of Fig.5-3.

(A) ~ (F), ●, and ○; the same as in the legend of Fig.5-1.

3) 水分量を調節したすり身に対するプラズマ粉末添加の影響 SA級品と2級品のすり身を比べると、原料鮮度などさまざまな性状の違いもあるが、特にすり身中の水分と添加物の量に違いがあり、これはすり身中のタンパク質濃度の違いに反映する。すなわち、水分量の高い2級品のすり身ではプラズマ粉末の添加によりMfタンパク質濃度の低下がより大きくなる。そこで、SA級品のすり身に加水をして2級品のすり身とほぼ同じタンパク質濃度に調節してから二段加熱ゲルを調製し、それらの破断強度と破断凹みを測定した。それらの破断強度および破断凹みと予備加熱時間との関係を Fig. 5-5に、またゲル強度およびゲル剛性と予備加熱時間との関係を Fig. 5-6に示した。

これらによると、加水したSA級すり身(以下、SA'級と表す)から、25°Cで予備加熱して得た二段加熱ゲルの破断強度、破断凹み、ゲル強度およびゲル剛性は、プラズマ粉末の添加に関わらず、予備加熱の経過にともないいずれも増加傾向

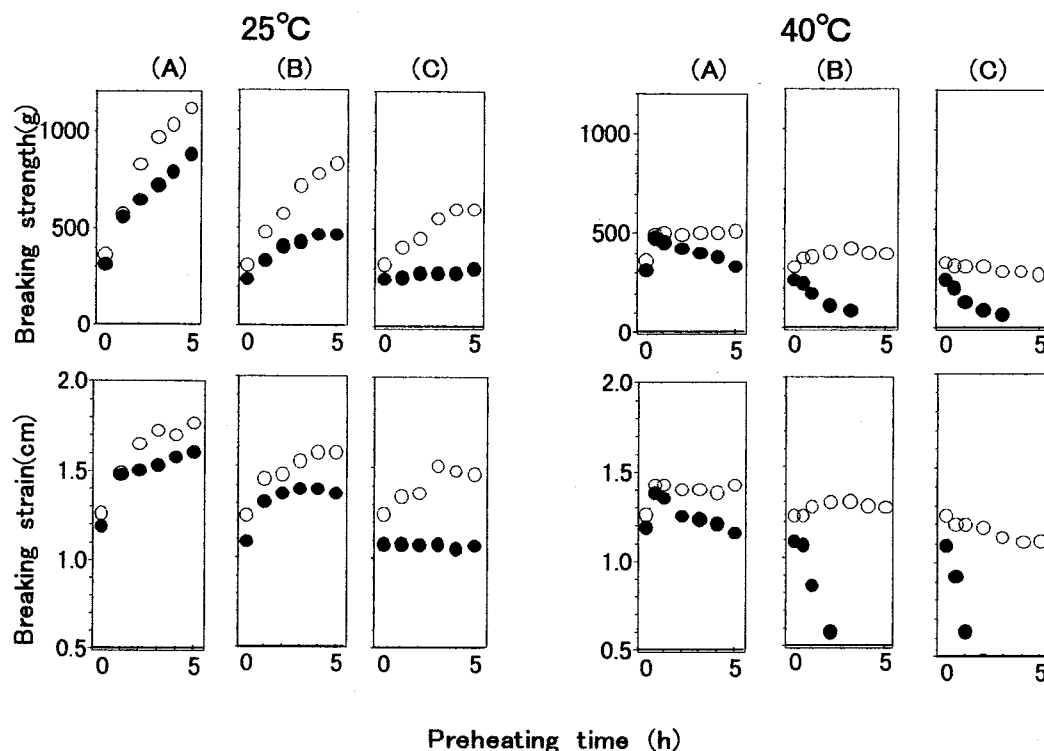


Fig.5-5 Comparison of changes in breaking strength and breaking strain between two-step heating gels prepared from SA' grade and 2nd grade frozen surimis with and without bovine plasma powder as a function of preheating time at 25°C or 40°C.

(A) SA' grade (SA grade adjusted to the same moisture contents as that of 2nd grade); (B) 2nd grade; (C) 2nd grade

Salt-ground meats were prepared from walleye pollack frozen surimi with (○) and without (●) 0.5% bovine plasma powder. Moisture content of SA grade frozen surimi was adjusted to the same level as that of 2nd grade surimi by adding water. Preparation of two-step heating gels was made as in Fig.5-1, except that the pre-heating of salt-ground meat was made at 25°C or 40°C. The breaking strength and breaking strain were measured also as shown in Fig.5-1.

向を示し5時間後もまだ増加途中にある。また、プラズマ粉末を添加したゲルの方が常に高い破断強度と破断回みを示した。この傾向は加水する前のSA級すり身から調製した二段加熱ゲルとほとんど同じであったが、その増加の割合は2級品からのものに比べて、SA'級品から調製したゲルの方が相対的に少なかった。

また、40°Cで予備加熱して得た二段加熱ゲルの場合も、SA'級品からのほうが高い破断強度と破断回みを示すものの、プラズマ粉末によるその強化効果は見かけ上小さく、最大値における増加は破断強度で4%、破断回みで3%となり、加

水しないSA級から調製したゲルの場合と同じであった。

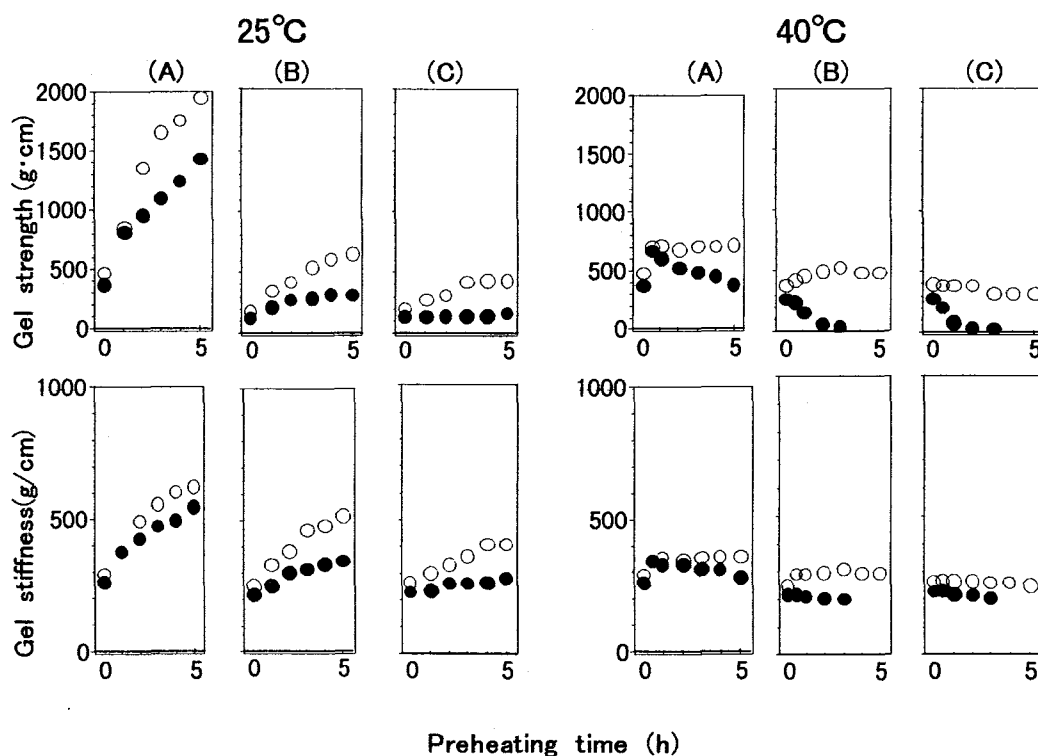


Fig.5-6 Comparison of changes in gel strength and gel stiffness between two-step heating gels prepared from SA' grade and 2nd grade frozen surimi with and without bovine plasma powder as a function of preheating time at 25°C or 40°C.

From the data shown in Fig.5-5, the gel strength and the gel stiffness were calculated as shown in the legend of Fig.5-3.

(A) ~ (C), ●, and ○; the same as in the legend of Fig.5-5.

4. 考察

プラズマ粉末を添加して調製した二段加熱ゲルの官能評価によると、すり身の等級によって硬さやしなやかさの程度に差はあるものの、既に述べたように無添加で調製した二段加熱ゲルを全体的により強くしたような食感であった。特にSA級すり身から25°Cで予備加熱した二段加熱ゲルは、著しく硬いものになったが同時にしなやかさも伴っており、市販製品と比べて違和感を感じなかった。またゲル強度とゲル剛性の関係から、破断強度と破断凹みが比較的釣り合いの取れた状態で強化されていることが示された。一方、40°Cで予備加熱した二段加熱ゲルで

は、プラズマ粉末無添加の場合はいわゆる戻りを伴った食感となるのに対し、プラズマ粉末の添加により明らかに異なる食感となり、いわゆる戻りを感じさせなかった。また、プラズマ粉末を添加したもののゲル強度とゲル剛性の値が、予備加熱時間に関わりなくほぼ一定の値となっていることから、ほぼ一定の物性を保持していると推察できる。

上記のように、プラズマ粉末の添加により二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みは強化されるが、その経時変化はすり身の等級に関わらず、無添加の二段加熱ゲルと同じ傾向で現れることから、すり身から二段加熱ゲルまでに至るゲル化の機構を無添加の場合と大きく変えることなくプラズマ粉末が作用した結果であると推察できる。ただし、その強化の割合は、等級の低いすり身に添加した場合において相対的に大きく現れるが、等級の高いすり身から調製したゲルの破断強度と破断凹みのレベルには達しないので、その強化の機構はすり身中のMfタンパク質が関与するゲル形成機構とは本質的に異なっていると推定される。また、40℃で予備加熱した二段加熱ゲルで、予備加熱にともなう著しい破断強度と破断凹みの劣化を抑制ように、僅か 0.5%のプラズマ粉末の添加がゲル構造を補強し得るものと考えられる。さらに、プラズマ粉末による二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みに対する見かけの強化度合は、すり身に対する加水の有無、すなわち二段加熱ゲル(かまぼこ)中のMfタンパク質濃度の相違を反映した結果ではなく、すり身が本来保有しているゲル形成能の優劣に起因し、すり身中のMfタンパク質の質的な相違、または機能的な差異⁴⁴⁾をある程度反映している可能性が高いと考える。

予備加熱における塩摺り肉中のミオシン重鎖の多量化反応に対するプラズマ粉末の影響を検討した⁴⁵⁾結果、プラズマ粉末の添加は無添加の場合に比べてミオシン重鎖の減少を抑制しているが、それにも関わらず、より分子サイズの大きな多量体の形成²¹⁾を促進していることが知られた。詳細は第7章において論ずるが、プラズマ粉末の添加による二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの強化は、予備加熱中に起るミオシン重鎖の多量化反応を促進した²¹⁾結果ではなく、プラズマ粉末標品中に含まれるなんらかのタンパク質成分が肉糊中のMfタンパク質のゲル化反応に関与し、網状構造を形成することによるものと推定された。さらに、これは

すり身の等級には関係なく同様に認められることである⁴⁶⁾。

これらの結果は、使用したプラズマ粉末標品中に TGaseが混在して作用する可能性は極めて少ないことを示唆している。また、プラズマ粉末標品中に含まれている多種にわたるタンパク質成分中¹⁷⁾のどの成分がゲル化に関与しているかは未だ不明であるが、フィブリノーゲンのような特定成分がミオシンのゲル化反応に強く関与する事実が既に知られている^{47, 48)}。

第6章 トランスグルタミナーゼ製剤または牛血漿粉末を添加して調製した二段加熱ゲルの特徴

1. 緒言

第2章から第5章までの研究において、スケトウダラ冷凍すり身から二段加熱ゲルを作る際に、TGase製剤やプラズマ粉末がゲルの物性に及ぼす影響について検討してきた。

本章においては、それらの二段加熱ゲルの破断時における破断強度とゲル剛性の関係から、TGase製剤とプラズマ粉末を添加した二段加熱ゲルの物性上の特徴を無添加のものと比較検討することを目的とした。

2. 実験方法

1)二段加熱ゲルの物性値 本章で使用した二段加熱ゲルの物性値は第2章から第5章までに論じた結果から引用した。

2)破断強度とゲル剛性の関係を示す回帰直線 二段加熱ゲルのゲル剛性に対する破断強度の関係を表す回帰式を最小二乗法⁴⁹⁾により求め、図中に直線として表した。なお、得られた回帰式について、統計的有意性の判定および寄与率の算出⁵⁰⁾を行った。

3. 実験結果

1)二段加熱ゲルにおける破断強度とゲル剛性の関係 第2章から第5章までに論じた全ての二段加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の関係を Fig. 6-1 に総括して示した。

これによると、すり身の等級の相違に関係なく、また予備加熱の温度や時間にも関係なく、破断強度とゲル剛性の間には一定の比例関係があることが認められた。この関係は非常にバラツキが少なく(相関係数が 0.971)、破断強度を BS、ゲル剛性を Gs として、最小二乗法に基づき回帰式を求めると

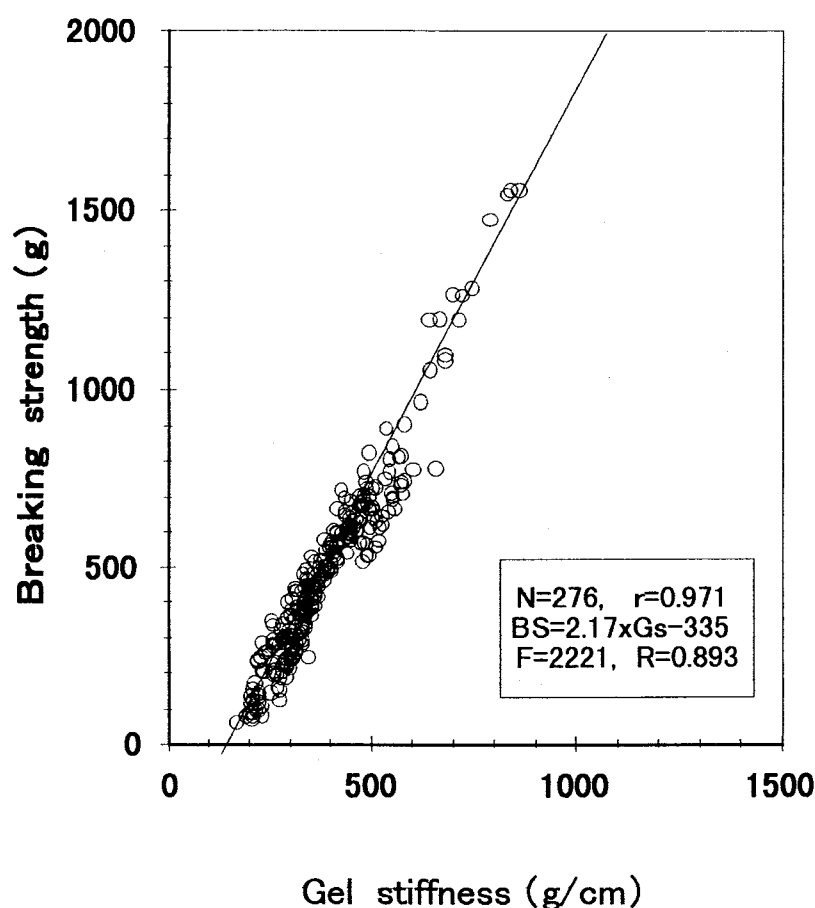


Fig.6-1 Relation between gel stiffness and breaking strength of two-step heating gel prepared from walleye pollack frozen surimi.

Salt-ground meats were prepared from walleye pollack frozen surimi at 9°C or less. The salt-ground meat was stuffed into a polyvinylidene chloride tube (φ48mm) and preheated at a fixed temperature between 10 and 80°C for various times, followed by heating at 90°C for 30min. The two-step heating gel thus formed was sliced into 25mm thick slices and the breaking strength(g) and breaking strength(cm) were measured with a rheometer (Fodou, NRM2002J) using a spherical plunger (φ5mm). The gel stiffness was calculated as (breaking strength ÷ breaking strain). A regression line was calculated using the least squares method.

N:number of samples, r:coefficient of correlation, BS:breaking strength, Gs:gel stiffness, F:variance ratio, R:proportion.

$$BS(g) = 2.17(cm) \times Gs(g/cm) - 335(g)$$

の一次式で表された。この回帰式は有意水準 5%で有意と判定され、寄与率は 0.893であった。

なお、この中には40～60℃で予備加熱されたいわゆる戻りの状態にある二段加熱ゲルの値も含まれている。すなわち、戻り状態下の二段加熱ゲルでさえも例外なく同一の回帰直線上にあることを確認した。

2) TGase製剤を添加して調製した二段加熱ゲルにおける破断強度とゲル剛性の関係 TGase製剤を0.3%添加して Fig. 6-1 と同じ条件下で調製した二段加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の関係直線を Fig. 6-2 に破線で示した。なお、図中の実線はTGase製剤無添加の二段加熱ゲルの場合に得られた両値の関係を示す近似式 (Fig. 6-1) を示している。

これによると、破断強度とゲル剛性の間には比例関係はあるものの、かなりのバラツキ(相関係数は 0.827)があった。両値の関係は一次の近似式、

$$BS(g) = 1.48(\text{cm}) \times Gs(\text{g/cm}) - 135(g)$$

(有意水準 5%で有意、寄与率は0.685)

で表されたが、得られた関係直線(破線)は無添加の二段加熱ゲルで得られた直線よりもその勾配がかなり小さかった。したがって、ここで調製された二段加熱ゲルは、同じゲル剛性を示すものでも、無添加のものよりも小さな力で破壊されるものが多いこと、また品質上ムラが多く一定していないことを示している。この事実、TGase製剤を添加した二段加熱ゲルの構造体は、予備加熱にともない無添加のものに比べて構造的な欠陥(不均一さ)が増加している可能性が高いことを示唆するものであり、TGase製剤を添加した二段加熱ゲルは硬さが優先した食感を特徴とするという第2章および第3章の官能評価の結果とも合致している。

3) プラズマ粉末を添加して調製した二段加熱ゲルにおける破断強度とゲル剛性の関係 プラズマ粉末を0.5%添加して Fig. 6-1と同じ条件下で調製した二段加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の関係直線を Fig. 6-3 に破線で示した。なお、図中の実線は上記したプラズマ粉末無添加の二段加熱ゲルの場合に得られた両値の関係を示す近似式 (Fig. 6-1) を示している。

これによると、プラズマ粉末を添加して得た二段加熱ゲルの物性値は添加しな

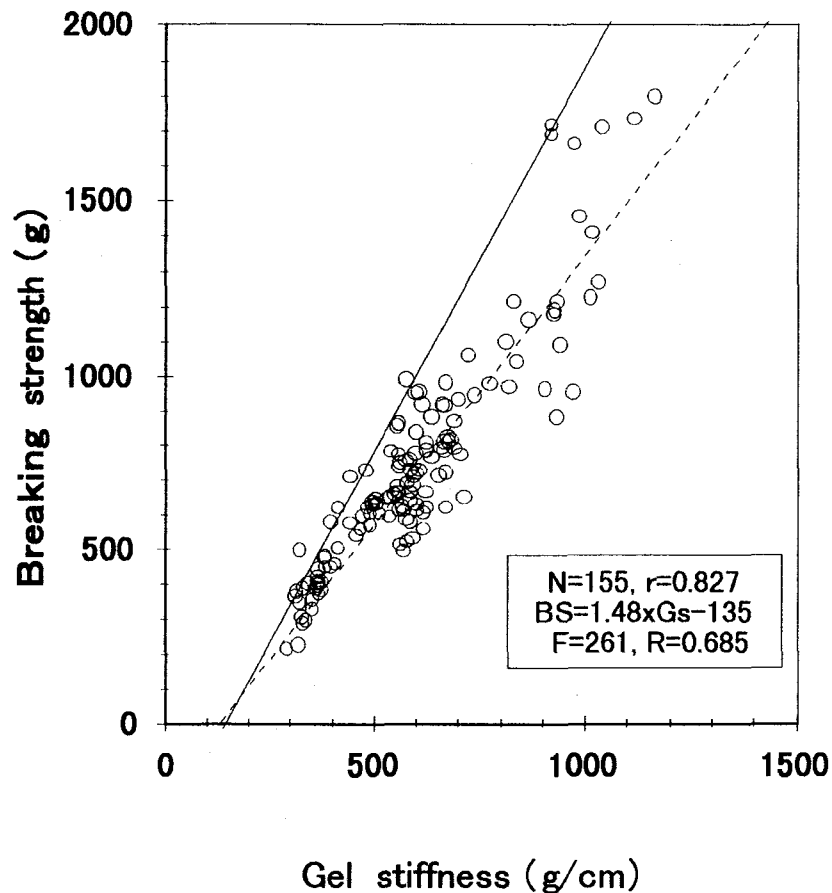


Fig.6-2 Relation between gel stiffness and breaking strength of two-step heating gel prepared from walleye pollack frozen surimi with a food additive containing TGase.

The same as the legend for Fig.6-1, except that the two-step heating gel was formed with a 0.3% food additive containing transglutaminase.

Full line: gels without the additive, Broken line: gels with the additive containing TGase.

N, r, BS, Gs, F, and R are the same abbreviations as shown in Fig.6-1.

いものよりも全体に大きい値に達するものの、ゲルの破断強度とゲル剛性の間には、無添加の場合と同様に、すり身の等級や予備加熱温度と時間に関わりなく一定の比例関係が成り立つことがわかった。また、その相関係数は 0.969 で、両値の関係は以下の一次の近似式で表された。

$$BS(g) = 2.06(\text{cm}) \times Gs(\text{g/cm}) - 220(\text{g})$$

(有意水準 5%で有意、寄与率は0.915)

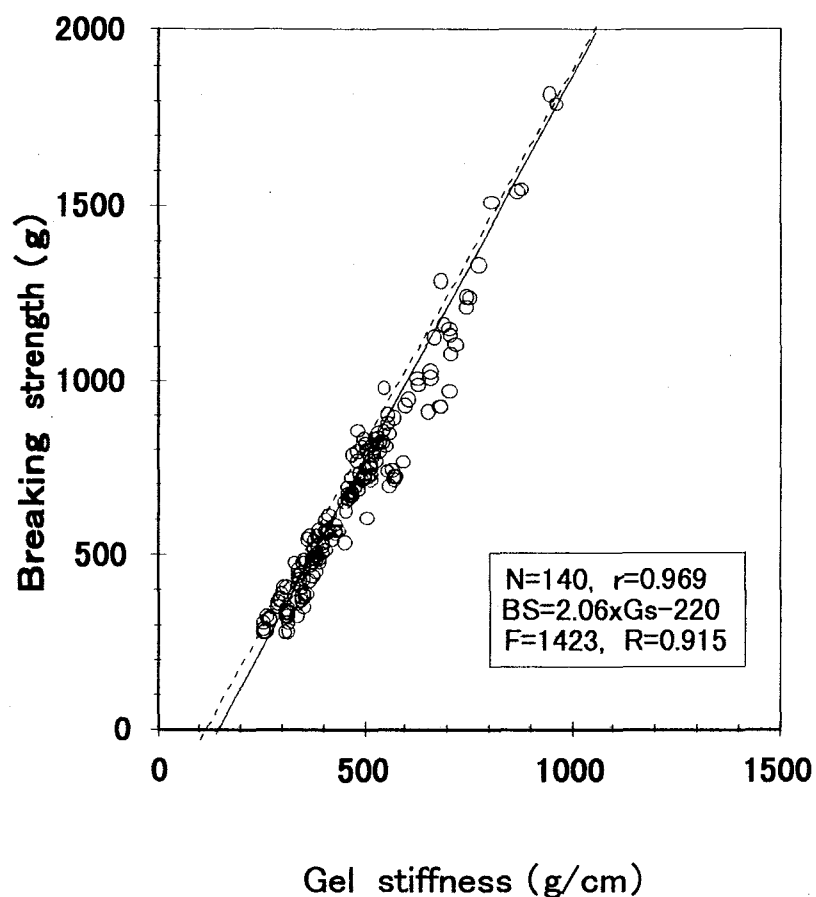


Fig.6-3 Relation between gel stiffness and breaking strength of two-step heating gel prepared from walleye pollack frozen surimi with bovine plasma powder.

The same as the legend for Fig.6-1, except that the two-step heating gel was formed with 0.5% bovine plasma powder.

Full line: gels without the additive, Broken line: gels with the bovine plasma powder.

N, r, BS, Gs, F, and R are the same abbreviations as shown in Fig.6-1.

この関係を表す直線(破線)は、Fig. 6-1 に示したプラズマ粉末を添加しない肉糊から調製した二段加熱ゲルについて得た直線とほとんど一致している。

4) TGase製剤を添加して調製した二段加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の関係に対する予備加熱温度の影響 沼倉²¹⁾によると、スケトウダラ肉糊のゲル化に際して起るミオシン重鎖の多量化反応は、30℃以下とそれ以上では明らかに異なり、低

温下では温度に依存して反応が進むが、高温下ではかえって反応が進行しにくくなる事実が報じられている。そこで、TGase製剤を添加した二段加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の関係に対する予備加熱温度の影響を、25℃および 40℃の場合を選んで比べることとし、その結果を Fig. 6-4 および Fig. 6-5 に示した。

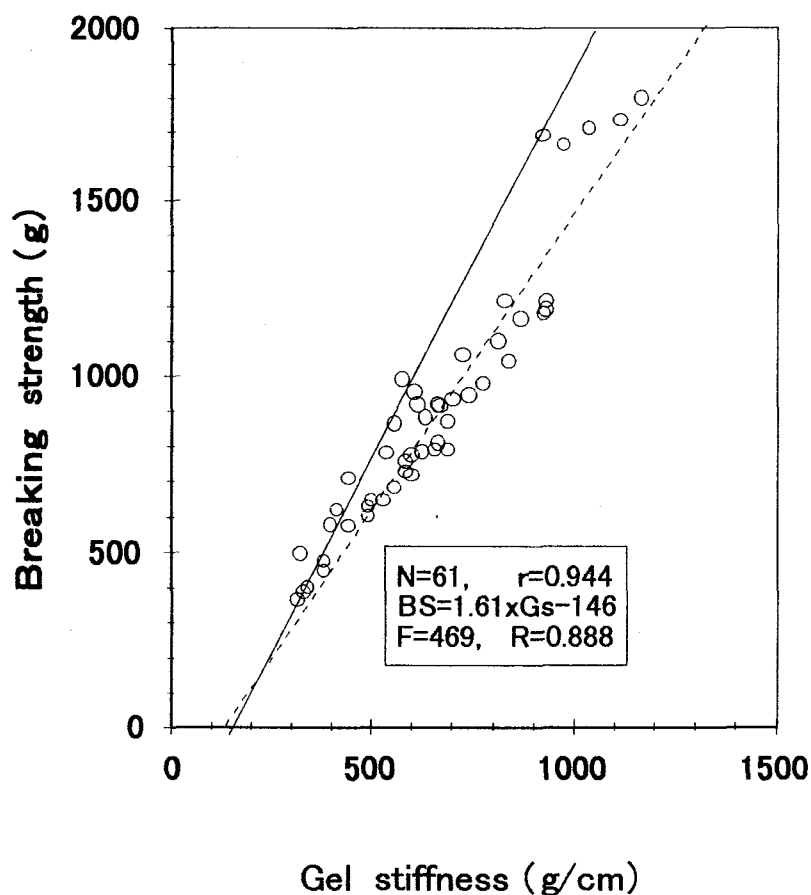


Fig.6-4 Relation between gel stiffness and breaking strength of two-step heating gel through preheating at 25℃ from walleye pollack frozen surimi with a food additive containing TGase.

The same as the legend for Fig.6-1, except that the two-step heating gel was formed at 25℃ with a 0.3% food additive containing transglutaminase.

Full line: gels without the additive, Broken line: gels with the additive containing TGase.

N, r, BS, Gs, F, and R are the same abbreviations as shown in Fig.6-1.

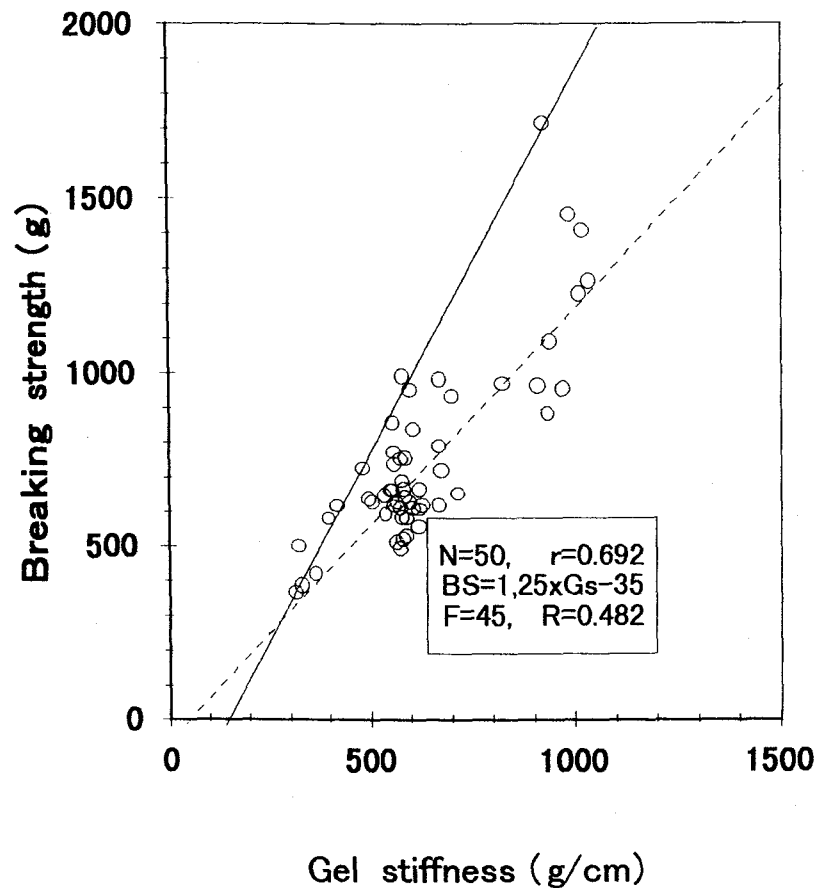


Fig.6-5 Relation between gel stiffness and breaking strength of two-step heating gel through preheating at 40°C from walleye pollack frozen surimi with a food additive containing TGase.

The same as the legend for Fig.6-4, except that the two-step heating gel was formed at 40°C.

Full line: gels without the additive, Broken line: gels with the additive containing TGase.

N, r, BS, Gs, F, and R are the same abbreviations as shown in Fig.6-1.

これによると、25°Cの場合 (Fig. 6-4) と 40°Cの場合 (Fig. 6-5) のいずれの場合も、破断強度とゲル剛性の間には比例関係が認められるが、それぞれの関係直線の近似式とプロットのバラツキの度合には、25°Cの場合と40°Cの場合とでは差が見られた。すなわち、25°Cの場合の相関係数は 0.944で、その近似式は、

$$BS(g) = 1.61(\text{cm}) \times Gs(\text{g/cm}) - 146(\text{g})$$

(有意水準 5%で有意、寄与率は0.888)

であった。一方、40℃の場合の相関係数は 0.692で、近似式は、

$$BS(g) = 1.25(cm) \times Gs(g/cm) - 35(g)$$

(有意水準 5%で有意、寄与率は0.482)

であった。すなわち、40℃の方が 25℃の場合よりも、近似式の直線の勾配はかなり小さく、プロットのバラツキが大きかった。

TGase製剤を添加した二段加熱ゲルは、無添加のものに比べて、一般に破壊されやすい(脆い)構造であり、しかも品質上ムラの多いものになることを先に述べたが、Fig.6-4 と 6-5 の結果によれば、予備加熱温度が 40℃の場合の方がその傾向がさらに大きいことが明らかである。

5) TGase製剤を添加して調製した二段加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の関係に対する冷凍すり身の品質の影響 次に、TGase製剤を添加した二段加熱ゲルの物性に対するすり身の等級の違いによる影響をより詳細に考察するため、25および40℃で予備加熱して得た二段加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の関係を、SA級と2級の冷凍すり身を用いた場合に分けて比較し、その結果を Fig.6-6と Fig.6-7 に示した。

これによると、まず、25℃の場合(Fig.6-6)、TGase製剤を添加してSA級および2級のすり身から調製した二段加熱ゲルは、いずれも予備加熱の経過とともにゲル剛性および破断強度がともに大きくなっているが、無添加の二段加熱ゲルに比べれば、ゲル剛性の増加の割に破断強度の増加の度合いが小さくなっていく傾向があり、少しずつ破壊されやすくなっていることが示された。また40℃の場合(Fig.6-7)も、TGase製剤を添加してSA級および2級すり身から調製した二段加熱ゲルは、いずれも予備加熱の初期(30分以内)にはゲル剛性および破断強度がともに大きくなるが、その後はゲル剛性はほぼ同じ値を保つかもしくは僅かに増加するだけであるのに対し、破断強度はむしろ小さくなる傾向を示し、無添加のものに比べれば著しく破壊されやすくなることを示した。

これらのことは、先に述べたゲルの構造的欠陥の増加が予備加熱の経過にともない助長されている可能性を示唆している。

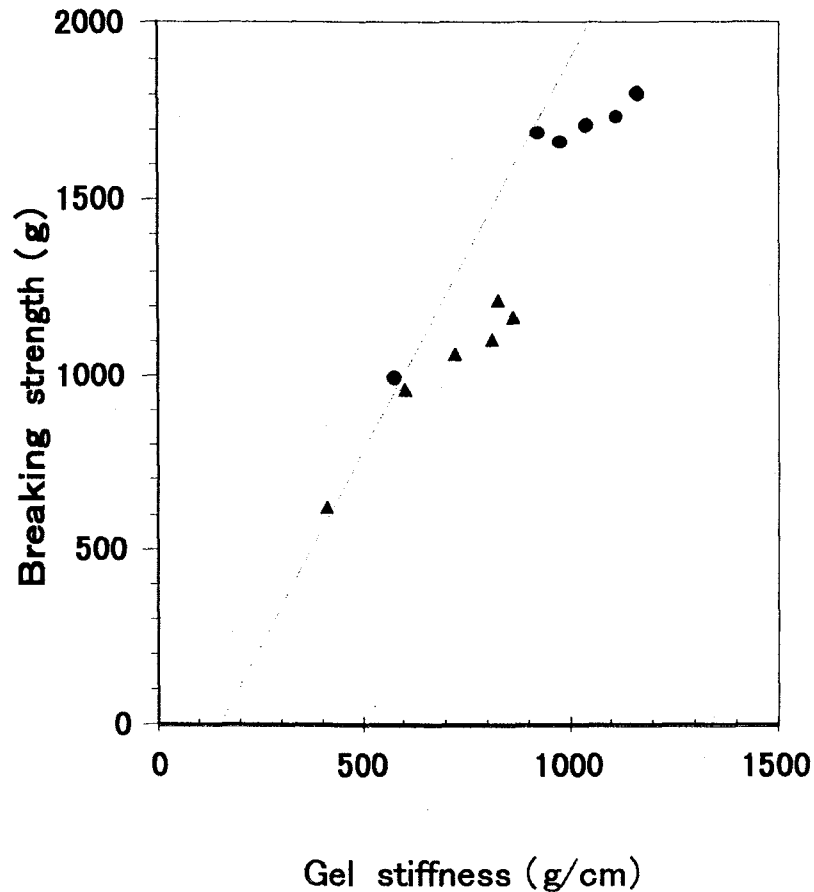


Fig.6-6 Relation between gel stiffness and breaking strength of two-step heating gel prepared from walleye pollack frozen surimi with a food additive containing TGase as a function of preheating time at 25°C. The same as the legend for Fig.6-4, except that the two-step heating gel was formed from surimis of different grades.
 ●: SA grade ; ▲: 2nd grade.

以上のように、TGase製剤を添加した二段加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の予備加熱にともなう経時変化には冷凍すり身の等級の相違による差が認められず、予備加熱の温度に依存して定まる本質的に同様な変化が起っている事実が示された。

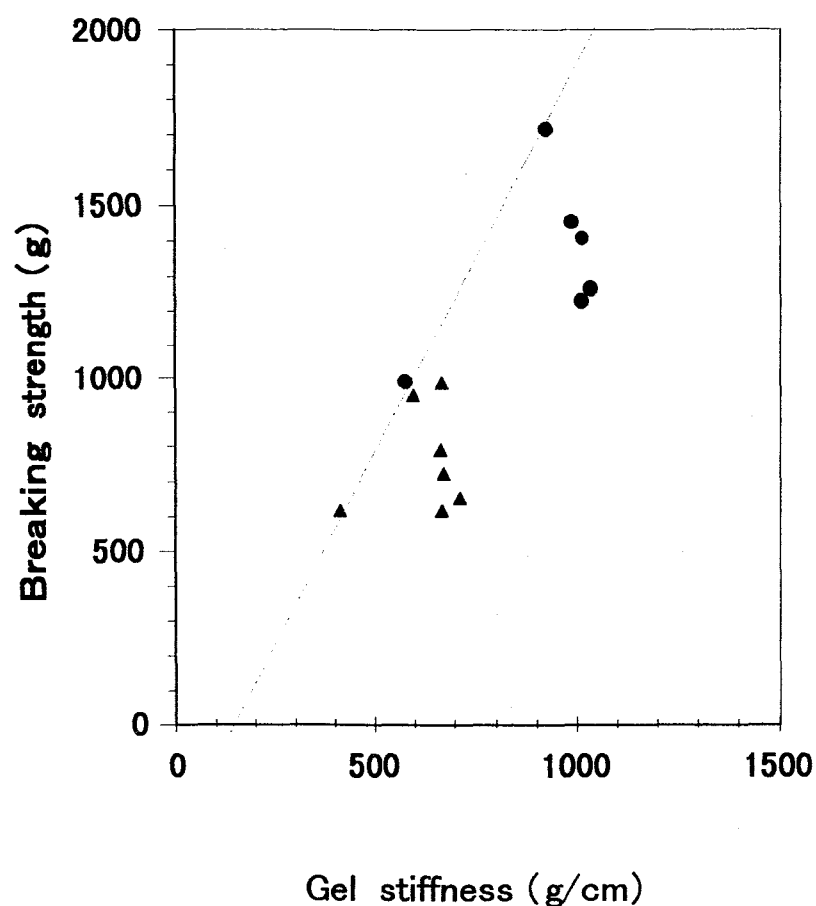


Fig.6-7 Relation between gel stiffness and breaking strength of two-step heating gel prepared from walleye pollack frozen surimi with a food additive containing TGase as a function of preheating time at 40°C. The same as the legend for Fig.6-5, except that the two-step heating gel was formed from surimis of different grades.
 ●: SA grade ; ▲: 2nd grade.

4. 考察

本研究の結果から、スケトウダラの冷凍すり身から調製した二段加熱ゲルにおいて、破断強度とゲル剛性は予備加熱の経過にともない増加(時にはその後に減少)するが、この間に両物性値は一定の比率(割合)を保ちながら増加(時には減少)することが明らかになった。一般に、物質の破壊において、その対象となる物質を中身が均一な理想的な状態と仮定すると、その理想的破壊強度(応力)はその物質のヤング率の平方根に比例する⁵¹⁾。しかし、ヤング率から求められる理想

的破壊強度はあくまでも理想的な均一状態の物質を対象としたもので、現実にはクラック等の構造体に存在する欠陥により壊れやすくなるために、その値は理論値よりもかなり下回る値になり、ヤング率と実際の破壊強度との関係も理想的な関係式からは外れることが知られている⁵¹⁾。測定対象となる試験片が一定の形状であればゲル剛性は素材特有の弾性係数を反映することから、ゲル剛性が同一の試験片を破壊するに要する外力の差は試験片の構造を示すものと考えられる。本研究で測定した破断強度は球形のプランジャーを使った押し込み荷重であり(破断応力ではない)、またヤング率ではなくゲル剛性(ゲル剛性に形状によって定まる係数を掛けることでヤング率となる)をプロットして相関を論じていることから、本研究で示した一次式はあくまでも便宜的な関係表現であり、二段加熱ゲルの調製法や物性の測定条件などにより同様な傾向を示しながらも係数や定数項の値が異なる性格のものである。また、ゲル剛性は破断強度と破断凹みの商であることから、この破断強度とゲル剛性との比率は次元的には単なる破断凹みを表したただけのものと見られがちであるが、前述のように対象とする二段加熱ゲルの組織構造を反映するものと考えられる。それゆえ、スケトウダラ冷凍すり身から調製した二段加熱ゲルの破断強度とゲル剛性の間に成り立つ相関性の強い近似式は、調製されたかまぼこの品質を特徴付ける評価尺度の一つとして利用できることを示した点で新しい知見であると考ええる。

プラズマ粉末を添加したかまぼこについて、破断強度とゲル剛性の関係を示す近似式が無添加のかまぼこのそれとほとんど一致することは、これらのかまぼこの食感に関する官能的な評価にさほど違和感を覚えなかった事実(第3章、および第4章)と良く合致している。一方、TGase製剤を添加したかまぼこについて、破断強度とゲル剛性の関係は無添加のかまぼこのそれとは明らかに異なり、合致しない上にかなりのバラツキがあることを示した。その品質にバラツキが多い原因については、別に報じたように⁵²⁾、二段加熱ゲル中においてミオシン重鎖の多量化がTGaseによって極めて急速に進行することが影響していると推察している。得られた二段加熱ゲル(かまぼこ)の品質が破壊されやすく(脆く)、ムラの多いものになっていることは、TGase製剤を添加した二段加熱ゲルの食感が官能的に市

販のものとは異質であり、硬さのみが強調されているという先の示唆(第2章および第3章)や業界における評価と合致する。なお、プラズマ粉末を添加した二段加熱ゲルの品質は以上のような物性を示さない点でもTGase差偉材添加のものとは異質であり、プラズマ粉末標品の中に血液凝固XⅢ因子(TGase)が混在して作用する可能性は少ないとした第5章の成果と合致した。

第7章 トランスグルタミナーゼ製剤または牛血漿粉末を添加した肉糊の 予備加熱と二段加熱の段階で起こる破断強度と破断凹みの挙動

1. 緒言

第2章から第5章までの実験において、スケトウダラすり身に対し TGase製剤またはプラズマ粉末を添加して調製した二段加熱ゲルの弾力に及ぼす影響について検討した。その結果、両者とも特定の条件下で二段加熱ゲルの弾力を強化すること、またいずれもすり身の等級に関わらず同じ傾向で作用し影響を及ぼすことを認めた。しかし、TGase製剤とプラズマ粉末とではゲルの形成に対する作用機構がそれぞれ異なり、特にTGase製剤を添加して得られる二段加熱ゲルは、無添加のものとは異質であると判定された。一方、プラズマ粉末を添加した二段加熱ゲルは、TGase製剤を添加したものに比べて、無添加の場合と違和感が少なく、比較的似た食感を有していた。ただし、プラズマ粉末を添加すると、無添加の肉糊を40～60℃で加熱したときに起こる破断強度と破断凹みの劣化が起らず、その点で無添加のゲルとは明らかに異なる性状を示した。

以上に述べた添加物による弾力に対する影響の検討は、いずれも90℃で加熱した二段加熱ゲルを対象として行ったものであるが、両添加物ともに直接90℃で加熱した直接加熱ゲルでは、添加による弾力の増強効果がほとんど見られず、かつ無添加の場合と同様に加熱時間にもなう減少傾向を示した。それゆえ、二段加熱ゲルにおける TGase製剤またはプラズマ粉末の添加による弾力の増強効果に関して、予備加熱段階とそれに続く二段加熱段階に分けて詳しく検討する必要性を感じた。

そこで、本章では TGase製剤またはプラズマ粉末を添加した肉糊の予備加熱と二段加熱の過程で起こる破断強度と破断凹みの挙動を比較検討し、TGase製剤またはプラズマ粉末の添加による予備加熱および二段加熱におけるゲル形成への影響を明らかにして、二段加熱法のゲル化能の意義と、生産技術上実用的な知見を得ることを目的とした。

また、TGase製剤またはプラズマ粉末を添加した際のゲル形成にともなうミオ

シン重鎖の多量化反応への影響についても検討し、添加によるゲル物性の強化機構について考察した。

2. 実験方法

1) 供試冷凍すり身 本研究で使用したスケトウダラ冷凍すり身の等級と性状を Table 7-1. に記載した。

Table 7-1. Frozen surimi from walleye pollack

Grade	Product	Additives	Moisture	pH	Month of storage (-20℃)
2nd	JAPAN	Sugar: 5 % PP : 0.2%	80.4%	7.46	1

PP: polyphosphate salt.

2) 予備加熱ゲルおよび二段加熱ゲルの調製 冷凍すり身を解凍後、小型サイレントカッター((株)柳屋製作所製)で、約1分間播潰の後、3%の食塩を添加、さらに0.3%TGase製剤または0.5%プラズマ粉末を添加して12分間播潰した。すり上がり後の肉糊の温度は約9℃に保持した。この肉糊を折径48mmのポリ塩化ビニリデン製チューブに充填し、所定温度(25および40℃の恒温水槽中)で所定時間(0～27時間)予備加熱したものを予備加熱ゲルとした。さらに予備加熱ゲルを90℃の水槽中で30分間加熱したものを二段加熱ゲルとした。また、TGase製剤およびプラズマ粉末を無添加の予備加熱ゲルおよび二段加熱ゲルを対照とした。

3) 予備加熱ゲルおよび二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの測定 調製した予備加熱ゲルは直ちに、二段加熱ゲルは流水で冷却後25℃の恒温槽中に保管して品温が25℃になったものを、厚さ25mm直径30mmの円柱状試験片とし、レオメーター(不動工業製 NRM2002J)で直径5mmの球形プランジャー(進入速度6cm/min)を用い、破断強度(g)と破断凹み(cm)を測定した。

4) SDS-尿素-メルカプトエタノール混液による可溶化と可溶化率の測定および

SDS-ポリアクリルアミド電気泳動法 SDS-尿素-メルカプトエタノール混液による可溶化と可溶化率の測定は第2章と同じ方法によった。可溶化したMfタンパク質(各12 μ g)は、Weber and Osbornの方法⁵³⁾により、5%ポリアクリルアミドゲルを支持体とするSDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動(SDS-PAGE)に供した。染色はCoomassie Brilliant Blue R により行った。

5) Mfタンパク質のサブユニット成分の定量 SDS-PAGEに供したタンパク質のサブユニット組成は、沼倉⁹⁾らの報告に準じて、泳動ゲル上で移動度の遅い成分(分子サイズが大きいと推定される成分)から順に、ミオシン重鎖多量体(HCn)、ミオシン重鎖(HC)、未同定のX₁、アクチンとトロポミオシンの混同(A+TM)、未同定のX₂の5成分に分画した。また、これらの成分量は、2波長クロマトスキャナー(CS910型(株)島津製作所)を用いて、640nmと700nmの吸光度の差で染色強度を測定して求めた。各サブユニット成分の含量は、予備加熱前の肉糊を対照とし、泳動ゲル上の全染色強度を基にしてその染色強度の相対値(%)で表した。なお、対照試料中にもHCnに相当する成分が存在するが、この成分はコネクチンその他の高分子成分に由来する可能性がある。ここでは便宜上HCn成分として表したが、その変化を考察する場合には対照試料中の値を補正して行った。また、対照とする試料に比べて、ゲル上の全染色強度が減少する場合、および二段加熱ゲルのSDS-尿素混液に対する可溶化率が低下する場合は、それらの値を補正して各成分の含量を求めた。すなわち、前者の場合は泳動ゲル中に侵入できないほど多量化したミオシン重鎖多量体(HCn')が、また後者の場合には可溶化液に溶解しえないほど巨大化したミオシン重鎖多量体(HCn'')が生成したためとみなし、その量を加算して総含量とした。なお、プラズマ粉末の成分は、SDS-PAGE図上で分子量55000~70000の範囲に分布するため、本実験のSDS-PAGE図上ではX₁成分量の増加として出現する可能性があるが、プラズマ粉末0.5%の添加による肉糊のタンパク質量に対するプラズマタンパク質量の比率は計算上2.8%にすぎないことからSDS-PAGEによる各成分の分析結果に与える影響は小さいと判断し、一切の補正を行わなかった。

3. 実験結果

1) 無添加の肉糊を予備加熱および二段加熱する際に起こる破断強度と破断凹みの変化 無添加の肉糊から調製した25℃における予備加熱ゲルと二段加熱ゲルについて、破断強度および破断凹みと予備加熱時間の関係をFig. 7-1に示した。これによると、予備加熱ゲルの破断強度は予備加熱の経過にともない増加し、約6時間で最大値に達した後、ほぼ一定の値を保った。一方、破断凹みもまた予備加熱の経過にともない増加し、約3時間で最大値に達した後一定の値を保ち、10時間を経過した後に低下する傾向を示した。続いて、これらの予備加熱ゲルを90℃で加熱すると、二段加熱ゲルの破断強度は90℃加熱により強化されるが、破断凹みは著しく劣化した。すなわち、予備加熱ゲルと二段加熱ゲルとの最大値で比較すると、90℃加熱により破断強度は約66%増加をしたが、破断凹みは約27%減少した。

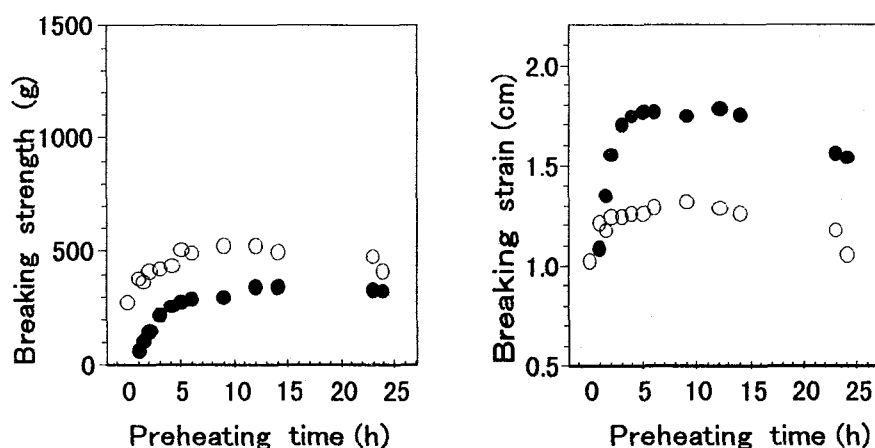


Fig.7-1 Changes in breaking strength and breaking strain of preheating gel and two-step heating gel prepared from salt-ground meat as a function of preheating time at 25℃.

Salt-ground meat was prepared from walleye pollack frozen surimi at 9℃ or less. The salt-ground meat was stuffed into a polyvinylidene chloride tube (ϕ 48mm) and preheated at 25℃.

The preheating gel without heating at 90℃ and the two-step heating gel with heating at 90℃ for 30 minutes were sliced at 25mm thickness and assessed for breaking strength (g) and breaking strain (cm) with a rheometer (Fudoh NRM2002J) using a spherical plunger (ϕ 5mm).

●, without heating at 90℃; ○, with heating at 90℃

次に、無添加の肉糊から調製した40℃の予備加熱ゲルと二段加熱ゲルについて、破断強度および破断凹みをと予備加熱時間との関係を Fig. 7-2 に示した。予備加熱ゲルの場合、破断強度と破断凹みは予備加熱の経過とともに著しく減少した。これらの二段加熱ゲルでは破断強度が90℃加熱により僅かに強化されたが、破断凹みは明らかに劣化した。この変化の傾向は、その度合に大小はあるものの、25℃における予備加熱ゲルと二段加熱ゲルの関係と同様であった。

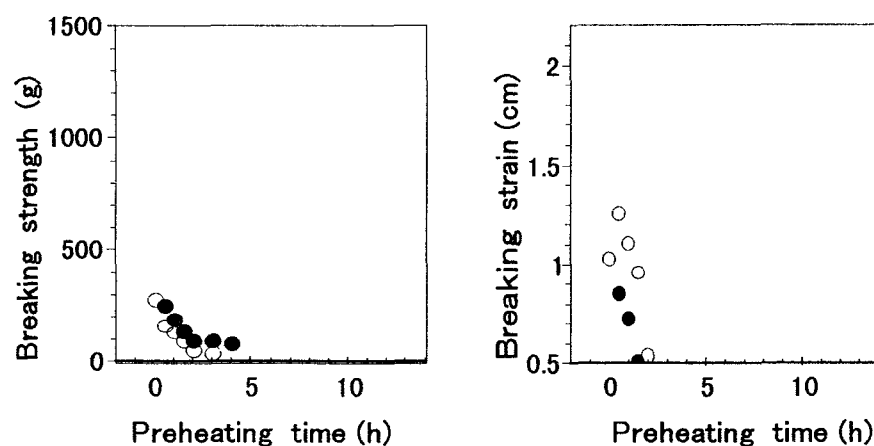


Fig.7-2 Changes in breaking strength and breaking strain of preheating gel and two-step heating gel prepared from salt-ground meat as a function of preheating time at 40℃.

The preparation of preheating gel and two-step heating gel and the assessment of breaking strength and breaking strain were conducted as in Fig.7-1, except preheating was at 40℃.

●, without heating at 90℃ ; ○, with heating at 90℃

2) TGase製剤を添加した肉糊を予備加熱および二段加熱するの際に起こる破断強度と破断凹みの変化 TGase製剤を添加した肉糊から調製した25℃における予備加熱ゲルと二段加熱ゲルについて、破断強度および破断凹みと予備加熱時間との関係をFig. 7-3に示した。これによると、TGase製剤を添加した予備加熱ゲルの破断強度は、無添加の場合に比べて、予備加熱時間の経過とともに著しく速やかに増加し、約4時間で最大値に達した後で僅かに減少する傾向を示した。また、TGase製剤を添加した予備加熱ゲルの破断強度の最大値は無添加の場合 (Fig. 7-1)

のそれと比較して約2.3倍増加した。一方、破断凹みも速やかに増加し、約1時間後に最大値に達したがその後低下する傾向を示した。また、TGase製剤を添加した予備加熱ゲルの破断凹みの最大値は無添加のそれよりも僅かに大きな値であった。これらのTGase製剤を添加した予備加熱ゲルと二段加熱ゲルを比較すると、90℃加熱により破断強度は強化されたが、破断凹みは僅かに劣化した。すなわち、二段目の90℃加熱により破断強度の最大値は約46%の増加をしたが、破断凹みは約16%の減少をした。

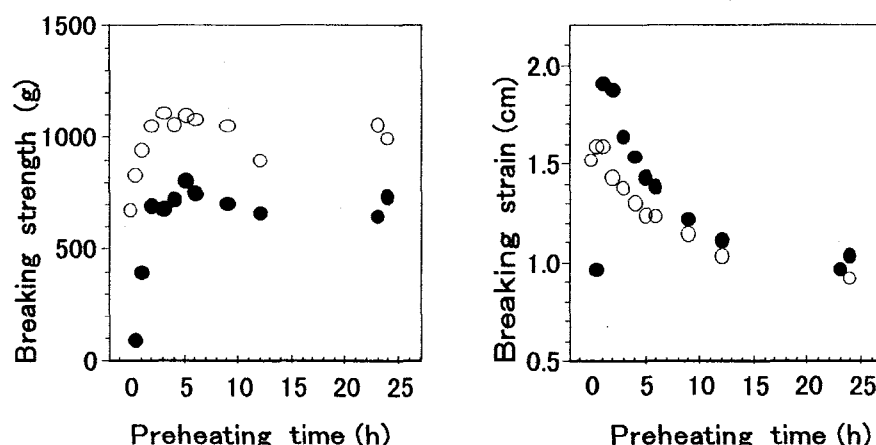


Fig.7-3 Changes in breaking strength and breaking strain of preheating gel and two-step heating gel prepared from salt-ground meat with a food additive containing transglutaminase as a function of preheating time at 25℃.

The preparation of preheating gel and two-step heating gel and the assessment of breaking strength and breaking strain were conducted as in Fig.7-1, except that the preheating gel and two-step heating gel were formed with a 0.3% food additive containing transglutaminase.

●, without heating at 90℃; ○, with heating at 90℃

次に、TGase製剤を添加した40℃の予備加熱ゲルと二段加熱ゲルについて、破断強度および破断凹みと予備加熱時間との関係をFig. 7-4に示した。予備加熱ゲルの破断強度は予備加熱初期に増加して約1時間後に最大値に達した後、予備加熱の経過とともに減少しその後一定値となった。一方、破断凹みは予備加熱の経過とともに一方的に減少した。これらを90℃加熱すると、二段加熱ゲルの破断強度は予備加熱ゲルに比べやや強化されたが、破断凹みはほとんど影響を受けなかった。

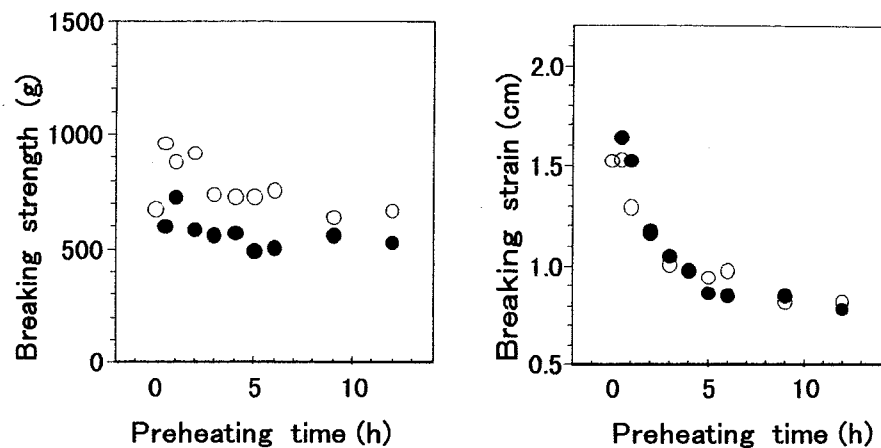


Fig.7-4 Changes in breaking strength and breaking strain of preheating gel and two-step heating gel prepared from salt-ground meat with a food additive containing transglutaminase as a function of preheating time at 40°C.

The preparation of preheating gel and two-step heating gel and the assessment of breaking strength and breaking strain were conducted as in Fig.7-2, except that the preheating gel and two-step heating gel were formed with a 0.3% food additive containing transglutaminase.

●, without heating at 90°C ; ○, with heating at 90 °C

3) プラズマ粉末を添加した肉糊を予備加熱および二段加熱する際に起こる破断強度と破断凹みの変化 プラズマ粉末を添加した肉糊から調製した25°Cにおける予備加熱ゲルと二段加熱ゲルについて、破断強度および破断凹みと予備加熱時間との関係をFig. 7-5に示した。これによると、プラズマ粉末を添加した予備加熱ゲルの破断強度は、無添加の場合に比べて、予備加熱の経過とともに著しく大きく増加し、25時間を経てもなお僅かに増加傾向であった。また、プラズマ粉末を添加した予備加熱ゲルの破断強度の最大値は無添加の場合 (Fig. 7-1) と比較して約2.5倍増加した。一方、破断凹みも速やかに増加して予備加熱約4時間後には最大値に達した後ほぼ一定値となった。また、プラズマ粉末を添加した予備加熱ゲルの破断凹みの最大値は無添加よりも約12%大きな値であった。プラズマ粉末を添加した予備加熱ゲルと二段加熱ゲルを比較すると、90°C加熱により破断強度は強化されたが破断凹みは劣化した。すなわち、二段目の90°C加熱により破断強度の最大値は約40%の増加をし、破断凹みは約24%の減少した。

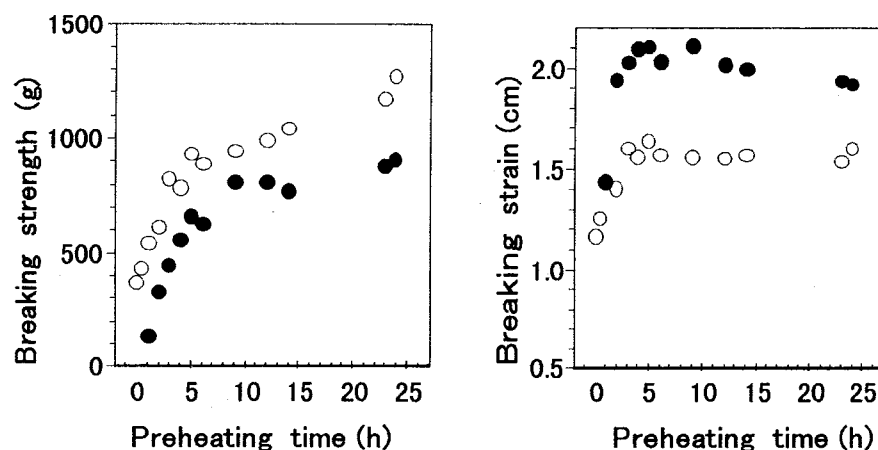


Fig.7-5 Changes in breaking strength and breaking strain of preheating gel and two-step heating gel prepared from salt-ground meat with bovine plasma powder as a function of preheating time at 25°C.

The preparation of preheating gel and two-step heating gel and the assessment of breaking strength and breaking strain were conducted as in Fig.7-1, except that the preheating gel and two-step heating gel were formed with 0.5% bovine plasma powder.

●, without heating at 90°C ; ○, with heating at 90 °C

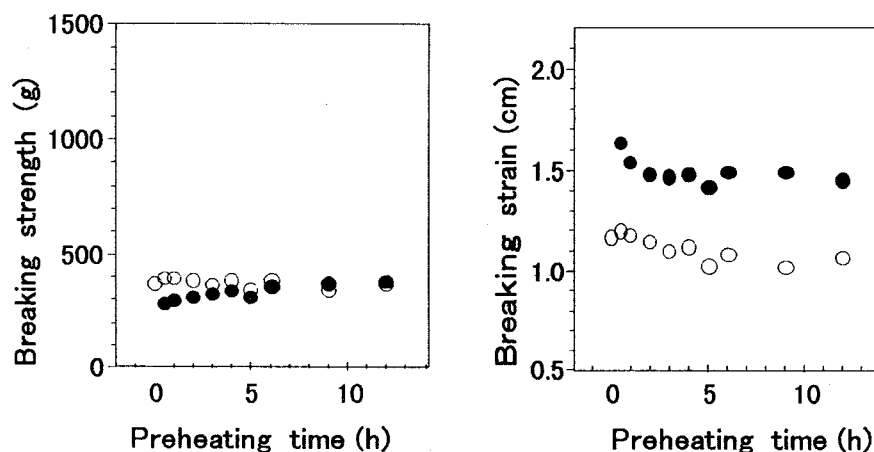


Fig.7-6 Changes in breaking strength and breaking strain of preheating gel and two-step heating gel prepared from salt-ground meat with bovine plasma powder as a function of preheating time at 40°C.

The preparation of preheating gel and two-step heating gel and the assessment of breaking strength and breaking strain were conducted as in Fig.7-2, except that the preheating gel and two-step heating gel were formed with 0.5% bovine plasma powder.

●, without heating at 90°C ; ○, with heating at 90 °C

次に、プラズマ粉末を添加した40℃の予備加熱ゲルと二段加熱ゲルについて、破断強度および破断凹みと予備加熱時間との関係をFig. 7-6に示した。予備加熱ゲルの破断強度は予備加熱の経過とともに極めて僅かながら増加し、約7時間後に最大値に達した後一定値となった。一方破断凹みは予備加熱の経過とともに極めてゆるやかに減少した後一定値となった。これらを90℃で加熱した二段加熱ゲルでは、破断強度は極めてわずかに強化され、破断凹みは劣化した。

4) 予備加熱にともなう二段加熱ゲルのMfタンパク質サブユニット組成の変化 本章において検討した無添加、TGase製剤添加およびプラズマ粉末添加により調製した二段加熱ゲルについて、塩摺り直後から予備加熱5時間までの間に起こったMfタンパク質サブユニット組成の変化を Fig. 7-7(A, BおよびC)に示した。これによると、無添加の肉糊から調製した二段加熱ゲルの場合(A-a, b)では、ミオシン重鎖は予備加熱時間とともに減少し、ミオシン重鎖の多量体成分として主にHCnが増加した。また、その他にミオシン重鎖とアクチンとの間に移動度を持つ未同定成分(X_1)が比較的多量に増加する事実が認められた。また、アクチンとトロポミオシン(A+TM)およびトロポミオシンよりも移動度の大きい未同定成分(X_2)には含量の変化がほとんど認められなかった。なお、塩摺り直後の肉糊(S)と予備加熱開始時の肉糊(O)とを比べると、前者の方がミオシン重鎖含量が多く、 X_1 およびミオシン重鎖多量体の含量が少ない。この事実は、本実験条件下では、塩摺り後の肉糊をケーシングして予備加熱を開始するまでの比較的短時間の間にさえも、肉糊中のミオシン重鎖の多量化反応が進行することを示唆している。

TGase製剤を0.3%添加した肉糊(B-c, d)では、ミオシン重鎖は著しく速やかに減少してHCnが増加し、次いでその減少にともない分子サイズのより大きいHCn'が生成し、さらにそれが減少してより巨大な分子サイズのHCn''の一方的な蓄積が起こった。また、 X_1 成分の増加は全く起こらず、A+TMおよび X_2 成分には大きな変化が見られなかった。なお、結果を図示しないが、40℃の予備加熱の場合にミオシン重鎖の多量化反応はさらに急激に進行し、予備加熱1時間後にはHCn''成分が一方的に蓄積した。以上の結果は、TGase製剤の添加は、まぎれもなく、ミ

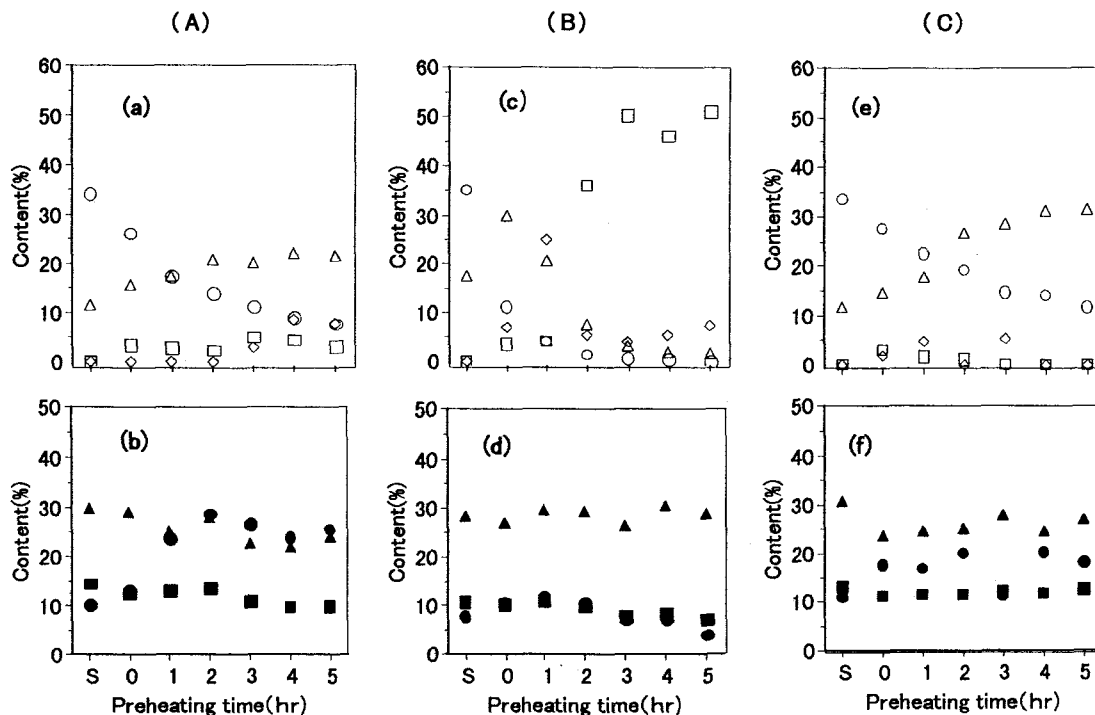


Fig. 7-7 Changes in subunit contents of myofibrillar proteins in two-step heating gels prepared from 2nd grade frozen surimi as a function of preheating time at 25°C.

The preparation of two-step heating gel and the assessment of breaking strength and breaking strain were conducted as in Fig. 7-1, except that the two-step heating gel was formed without (A), with (B) a 0.3% food additive containing transglutaminase and with (C) 0.5% bovine plasma powder.

Two-step heating gels (0.4g) were solubilized into 2% SDS-8M urea-2% mercaptoethanol-20mM Tris HCL (pH 8.0) on heating at 100°C for 2min., followed by stirring at room temperature overnight. The solubilized protein (12 μ g/gel) was applied to SDS-polyacrylamide gel electrophoresis using 5% polyacrylamide gels. The content of each protein on the SDS-PAGE gel rod was determined by the method of Numakura.

- (a, c, e) (○) Myosin heavy chain (HC).
 (△) Cross-linked myosin heavy chains, migrating into 5% polyacrylamide gel (HCn).
 (◇) Cross-linked myosin heavy chains, too large to migrate into 5% polyacrylamide gel (HCn').
 (□) Cross-linked myosin heavy chains, insolubilized into the SDS-urea-buffer (HCn'').
 (b, d, f) (▲) Actin and tropomyosin (A+TM).
 (●) Components migrating between HC and actin (X1).
 (■) Components migrating faster than actin (X2).

S: Directly after the salt grinding.

オシン重鎖間の結合を増加させ、その多様化を促進させていることを示している。

プラズマ粉末を0.5%添加した肉糊(C-e, f)では、ミオシン重鎖の減少は無添加の場合よりもむしろ僅かながら抑制された。しかし、ミオシン重鎖の多量化はやや促進され、HCnだけでなく少量の分子サイズのより大きいHCn'の生成が認められた。またX₁成分の増加は抑制され、A+TMおよびX₂成分の変化は認められなかった。この傾向は予備加熱温度が25℃、40℃（図示しない）のいずれの場合での起こったが、上記の結果はプラズマ添加の効果がTGaseの混在によってもたらされているのではないことを示している。

4. 考察

TGase製剤またはプラズマ粉末を一切添加せずに調製した予備加熱ゲルとその二段加熱ゲルを比較すると、二段目の90℃加熱により肉糊の破断強度を強化させるようなタンパク質間の結合が生成したことが推察される。しかし、同時にその結合は破断凹みの強化には全く寄与しないタイプのものである。予備加熱後に二段目の高温加熱をして二段加熱ゲルを調製する技術は従来から常用されているのであるが、これは破断強度を強化させる一方で破断凹みをむしろ劣化させるため、品質上では功罪半ばすると言える。また、この事実は第二段階における高温加熱によるゲル形成と予備加熱段階におけるゲル形成にはなんらかの違いがあることを示すものであり、今後もっと好ましいの加熱段階の組み合わせについて詳細に検討する必要があることを示唆するものである。

TGase製剤およびプラズマ粉末を添加して調製した予備加熱ゲルと二段加熱ゲルを比較すると、いずれの場合も90℃加熱により破断強度は強化するが破断凹みの強化には寄与しないタンパク質間の結合が形成されたことを推察させる。この点は無添加の肉糊の場合とも同様である。しかし、TGase製剤を添加した肉糊では、予備加熱ゲルの破断強度が予備加熱温度に関わりなく著しく速やかに大きな値になり、40℃の場合はその値を維持すること、また予備加熱ゲルと二段加熱ゲルとのいずれも、予備加熱の経過とともに予備加熱温度に関わりなく破断凹みが劣化する傾向を示すこと、さらに無添加の場合に比べて、90℃加熱による破断凹みの劣化が極めて小さくなるなどの点において、無添加のゲルとは異なった性状

のゲルであることを示した。この事実は、TGase製剤による肉糊のゲル化が、無添加のそれとはやや異なるタイプと数(または領域)のタンパク質間の結合によるとした先の主張(第6章)を支持するものである。さらに、TGase製剤を添加した予備加熱ゲルの破断強度と破断凹みが予備加熱初期において極めて速やかに増加することは、先に第3章において述べたように、TGase製剤の利用は極めて限られた調製条件下においてのみ有効であるとした考察を支持するものとする。次に、プラズマ粉末を添加したゲルにおいても、25℃での予備加熱ゲルの破断強度が約25時間を経てもなお増加をしていることや、40℃での予備加熱ゲルの破断強度と破断凹みが減少しなくなることから、ここでもまた無添加の場合とは異質な性状のゲルを形成していると推察される。しかし、TGase製剤を添加したゲルに比べれば、予備加熱の経過にともなう破断凹みの減少が起こらないことや、二段目の90℃加熱による破断凹みの劣化が大きいことから、プラズマ粉末の添加による弾力の増強とTGase製剤の添加による弾力の増強とは異なる作用機構によると考えられる。また、これはプラズマ粉末によるゲル形成への影響が、プラズマ粉末に混在する可能性があるTGaseの作用によって起こるのではないとした先の主張(第5章)を強く支持している。さらに、25℃の予備加熱ゲルにおける破断強度や破断凹みは、その増加の速度や90℃加熱による破断凹みの劣化の大きさが無添加の場合のそれに近いことから、プラズマ粉末を添加した二段加熱ゲルが、TGase製剤の添加の場合よりも無添加の場合に近いゲル形成をしていると判定される。

本論文のテーマと関連して、筆者はサケの冷凍すり身からTGase製剤またはプラズマ粉末を添加して肉糊を調製しそのゲル化について検討しているが、添加により得られた二段加熱ゲルの物性がスケトウダラの場合とは異なることを報告した⁵⁴⁾。スケトウダラの肉糊がいわゆる坐りやすい特性を持つことは周知のことであるが、同じ寒帯産でありながらサケの肉糊は坐りにくい特性を持っている⁵⁵⁾。すなわち、サケの肉糊は25℃で10時間以上の予備加熱をしてもゲル化せず、また、それらの二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みは予備加熱の経過とともに劣化した。また、40℃での予備加熱ではゆるやかにゲル化した、それらの二段加熱

ゲルの破断強度と破断凹みも25℃の場合と同様に予備加熱の経過とともに劣化した。しかし、TGase製剤を添加して調製したサケの肉糊は25℃においても速やかにゲル化し、予備加熱とともに破断強度と破断凹み値は増加して極めて大きな値となった。また、それらの二段加熱ゲルの物性値も予備加熱ゲルと同様の増加傾向を示していた。一方、プラズマ粉末を添加して調製したサケの肉糊は、無添加の場合と同様に25℃ではゲル化しなかった。また二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの値も無添加のものに比べて僅かに高くなるものの、いずれも予備加熱の経過とともに減少した。

最近、別に行った研究の成果^{57,59)}も含めて考察すると、スケトウダラ肉糊を25℃で予備加熱するときは、ミオシン重鎖の多量化反応が進行しこの反応が破断強度と破断凹みの増加に直接貢献しているように見える。一方、40℃では多量化反応が全く起こらないが、破断強度と破断凹みは予備加熱時間の経過に伴って減少の一途を辿ることが多い。それらの予備加熱ゲルを90℃で加熱すると、破断強度は大きく増強され、同時に破断凹みは著しく減少するが、ゲル中のミオシン重鎖などの各種成分の組成には90℃加熱にともなう変化がほとんど起こらなかった。それゆえ、この事実は、形成される予備加熱ゲルおよび二段加熱ゲルの破断強度と破断凹みの発現が、タンパク質間に形成される単一種類の結合(例えば、イソペプチド結合またはS-S結合のような共有結合)の増減によって定まるのではなく、従来広く知られているような水素結合、イオン結合、疎水性領域間の相互作用のような非共有結合タイプの結合力およびイソペプチド結合やジスルフィド結合などの共有結合タイプの結合力など、多岐にわたるタイプの結合の数や構成バランスなどによって支配されていることを推察させる。ちなみに、比較的低温下で形成された非共有結合はその後の高温処理の間に一部開裂することがありうるが、再び環境温度の変動にともなって再結合したり、またその際に異なるタンパク質部位の間に再配列したりする⁶⁰⁾可能性が十分にありうる。特に、予備加熱温度が40℃のときや予備加熱後に90℃の高温で加熱するときには、ミオシン重鎖の多量化反応を全く伴わない破断強度と破断凹みの変化が例外なく起こることから、この際の破断強度と破断凹みの変化は完全に非共有結合タイプの形成およ

び再配列に依存していることはほとんど疑いのないことである。

TGase製剤を添加した肉糊は、予備加熱温度が25℃または40℃のいずれを問わず破断強度と破断凹みが著しく増加するようになる。また同時に肉糊中のミオシン重鎖の多量化反応も著しく促進されて、速やかに巨大化したミオシン重鎖多量体に相当する成分が生成、蓄積した。したがって、この場合にはTGase製剤を添加していない肉糊を25℃で予備加熱する時と同様に、破断強度と破断凹みの増加がミオシン重鎖の多量化と良く対応しているかのように見える。しかし予備加熱後に90℃加熱する時に起こる大きな破断強度の増強がミオシン重鎖の多量化を全く伴わないことを考慮すると、予備加熱中にもまた非共有結合タイプの結合の増加がゲルの物性に大きく影響している可能性がある。また、この場合の破断凹みの変化は極めて僅かな減少であることから、そこで形成される非共有結合はTGase製剤無添加の肉糊がゲル化する場合とほとんど同じタイプであると推定される。

プラズマ粉末を添加した肉糊は、その破断強度と破断凹みが予備加熱温度に関わりなく全体的に増強される。特に、25℃で加熱した場合には予備加熱ゲルの破断強度と破断凹みはいずれも著しく高い値となり、無添加の場合のように加熱にともなう減少傾向は示さなくなった。しかし、続く90℃の高温加熱においては、破断強度が増強され破断凹みが減少する点では、無添加の場合およびTGase製剤を加えた場合と全く同様であった。また、プラズマ粉末を添加した肉糊中でのミオシン重鎖の多量化反応が促進されるのは、無添加の場合と同様に25℃で予備加熱する場合に限られ、40℃ではそれが認められなかった。さらに二段目の90℃加熱においてもミオシン重鎖の多量化がそれ以上進行することはなかった。したがって、プラズマ粉末を添加した場合でも、上記の加熱条件下でタンパク質間に形成される結合は同じく非共有結合タイプであろうと推定される。

スケトウダラの肉糊は、特に30℃以下で予備加熱するときに強くゲル化し、ミオシン重鎖が速やかに多量化するのが特徴である。しかし、ミオシン分子が加熱にともなって開裂し、再び凝集して鎖間距離が接近するような環境条件下では、TGaseの存否に関わりなくイソペプチド結合を形成する可能性⁶⁰⁾も知られてお

り、またこのような条件下ではS-S結合、さらに非共有結合(疎水結合や水素結合など)も形成され则认为るのが自然である。現在、ミオシン重鎖の多量化の進行度に関する情報は、SDS-尿素-メルカプトエタノール混液にゲルを溶解し、同液中で電気泳動する方法に依存しているため、ゲル中に形成されているタンパク質間のS-S結合と非共有結合の存在並びにゲルの物性に対する寄与の度合を検知できない状況である。しかし、共同研究者である安永による*)と、予備加熱ゲルと二段加熱ゲルの両ゲルを、2%SDS- 8M尿素-2%メルカプトエタノール混液と2%SDS-8M尿素混液とに常法通りに溶解させ、タンパク質の可溶化率を比較したところ、無添加のゲルとプラズマ粉末を添加したゲルでは、上記2種の混液に対する可溶化率は全く同じで、かつ高値(ほぼ100%)を示した。一方、TGase製剤を添加したゲルは、予備加熱時間の経過に伴って不溶化し、50%以下まで減少するものの、2種の混液に対する可溶化率にはほとんど差異を生じなかった。それゆえ、この事実から、本実験において検討に供した予備加熱ゲルと二段加熱ゲルは、TGase製剤やプラズマ粉末の添加の有無に関わりなく、その特有の破断強度と破断凹みの発現に関し、S-S結合が寄与する度合はあまり大きいものとは考えられなかった。

* 安永廣作(中央水研)：私信

第8章 総括

1. TGase製剤とプラズマ粉末の添加による影響

本研究の成果として、肉糊に対するTGase製剤とプラズマ粉末の添加効果は、あくまで補助的な改良の範囲に留まり、品質が本来劣っているすり身原料から、優れた品質の原料から作られるような練り製品を製造することはできないことが明らかになった。これは、練り製品の品質はあくまでも原料魚肉中のMfタンパク質(特にミオシン)の質と量に、より優先的に支配されているためであることを示唆し、従来の考え方と合致するものである。

実用的(産業的)な視点からすると、TGase製剤を使用した練り製品の品質は、無添加の通常品と比べて官能的に明らかに縁遠いものであった。また、TGase製剤を添加した肉糊は予備加熱処理の影響を受けやすく、無添加の場合に比べて激しい破断強度と破断凹みの変化が起こることから、実際の製造に際しては、安定した品質の製品を作り出すためには、かなり厳密な製造条件の管理と制約をとまなうことが予想される。これはスケトウダラを原料とした練り製品のゲル化が内在するTGaseの作用によるとする説に対しても疑念を投げかけることになるが、これを解決するには、スケトウダラ起源のTGaseと微生物由来のTGaseの作用との相違を明らかにするか、または微生物由来のTGaseを作用させる条件を大幅に変えて本研究の場合と異なる質のゲルが調製できるかどうかなどについて検討しなければならない。一方、プラズマ粉末を利用した練り製品の品質は、本研究で採用した破断強度とゲル剛性の尺度で判定する限りでは、無添加の通常品と良く類似しているが官能的にはまだ食感に若干の差異があることから、このような官能評価の差を認知できるような新しい尺度を考案しなければならない。

また、別に行った研究^{52, 56)}によれば、ゲル中で起こっているMfタンパク質の変化を比べると、プラズマ粉末を添加したものではたとえ破断強度と破断凹みの値が同程度に高いものでも、TGase製剤によって高値に達したものと明らかに異なる品質であることが検知できる。それゆえ、以上に述べたような物性上の特徴とMfタンパク質の変化の関係をあらかじめ良く知った上で、それらの添加物に適

した用途での練り製品の物性改良を試みるべきであろう。因みに、一般に品質の劣った冷凍すり身に対してTGase製剤やプラズマ粉末を応用すれば、通常の製品に比べて多少の違和感が残るものの新しいタイプの食品として利用できる可能性が生ずるものと考えられる。また、サケのようないわゆる坐りにくい特性の魚種に対しても、TGase製剤を添加することで坐りをともなう特徴的な弾力の増強効果やいわゆる戻り易い魚種に対してプラズマ粉末添加による戻りを抑制する効果を期待することができるため、魚肉の高度利用への可能性がなお考えられる。

本研究の成果は、スケトウダラの冷凍すり身からかまぼこを製造する際に品質改良剤として市販されている添加物を安易に利用することに疑問を投げかけるものである。それらの添加物がもたらす弾力増強効果の機構とスケトウダラの肉糊が本来有するゲル形成機構との相違は、それらを食用に供することを考慮すれば、当然ながら添加物の使用に際して一定の制約があることを示している。因みに TGase製剤の使用は練り製品中の有効性リジンの減少にともなう栄養価の損失や、大量摂取した場合には、イソペプチドの代謝に関わる腎臓機能への影響などについて配慮し⁶¹⁾、別に検討する必要を生ずる。したがって、添加物を利用する側および提供する側の双方において今後とも慎重な検討が必要であり、また肉糊のゲル化を温度に依存したタンパク質化学的な変化と認識して破断強度と破断凹みの変化を把握し、添加物の使用に関わる至適条件を見い出した上で利用すべきものと考えられる。

2. 破断強度と破断凹みの測定方法について

練り製品の品質を改良するために食品添加物の効果を明らかにし、その評価をする研究は今後も継続すると思われるが、本論文の研究法はそのためのモデルとなり得るものとする。すなわち、①従来の研究報告に多く見られる破断強度、破断凹みおよびゲル強度による検討は、品質判定において食感を重要視する練り製品業界において従来必ずしも十分なものではなかったが、ゲル剛性を併用して検討することにより官能検査や産業界の評価により近付くことができる結果が得られる。②添加物の有無、冷凍すり身の品質(等級)の相違および予備加熱温度に

よって破断強度と破断凹みの経時的な変化が影響を受け、最大値に達する時間が変動するので、従来のような固定した温度と時間で調製されたゲルの破断強度と破断凹みからでは的確な品質評価をすることが不可能であり、本法の方がより厳密な評価できる。③破断強度と破断凹みの変化とあわせてゲル中のMfタンパク質に起こる変化をSDS-PAGEで調べれば、破断強度と破断凹みに起こる特徴的な動きがタンパク質化学的視点から考察(推論)でき、かつ添加物の果している機能の位置付けや分類ができる。

一般に冷凍すり身はさまざまな等級に分かれているが、それぞれの等級に対する明確な品質基準はなく、各製造メーカーごとの自主的な判断基準によって格付けがなされている。それゆえ、通常、同じ等級のすり身の間では品質に大差ないと思われがちであるが、実際は製造メーカーによりかなりの格差が見受けられる。それらは製造工程上の相違によって起こるほかに、水晒し用水の質や、脱水のための用水のイオン強度の調整のような各工場における個々の製造条件、また原料魚の入手法や管理方法の違いに基づいて生ずるものである。また、冷凍変性抑制のための添加物の種類や添加量にも各メーカー独自の判断と規格があるといわれている。したがって、冷凍すり身を試料とするにあたっては、それらの条件を把握し考慮する必要があるだろう。しかし、現段階においては、市場にて入手した冷凍すり身についてそれらの履歴を明確に把握することはほとんど不可能である。一方、試料となるすり身を実験室規模で調製することは可能だが、原料や製造設備の条件から市販品並みの品質をもつ工場規模の冷凍すり身を調製することは困難である。その意味で、本研究の場合のように由来のはっきりした冷凍すり身を試料としたことは、実用上意義深いと思われる。また、第2章と第4章の研究においては、①すり身中に含まれる添加物が糖類と食塩のみで、リン酸塩等の他の添加物の影響を除外できること、②スケトウダラの肉糊は温度による影響を受けやすいため、解凍から摺り上がりの各工程における温度管理が極めて重要であることとの理由から、筆者が所属する工場において製造した加塩すり身をあえて試料とした。

産業界における品質判定で重要視されている食感は、官能的な評価に個人差が

生じる可能性が高いことや数量化ができ難いといった点が問題である。それゆえ、破断強度と破断凹み値を品質判定の指標としている現実に至極当然であると思われるが、ゲル剛性を併用することで従来より細やかな判定ができる可能性が示された。筆者は最近、研究上ばかりでなく業務の上でもゲル剛性を利用した品質判定を採用している。現段階では試験回数が十分とはいいかねるが、概して次のような傾向を得ている。すなわち、①産業界で優れた品質として評価の高いすり身と劣る品質のすり身では、破断強度とゲル剛性の関係を示す相関直線が異なり(すなわち、直線の傾きは類似しているが、破断強度軸上の切片が異なる)、これらの位置関係の相違と産業界における官能評価の差異が概ね合致する、②同条件下にある原料魚から製造された冷凍すり身でも、製造メーカーにより品質に格差があることはよく知られているが、上記した破断強度とゲル剛性の相関直線関係が製造メーカーによって特徴があり、その特徴の相違と産業界の官能評価の差異が概ね合致する、③冷凍すり身の解凍方法による製品品質への影響を検討したところ、上記の相関直線の相違と解凍方法により生ずる品質上の差異が産業界の官能評価と概ね合致した。これらの結果は、ゲル剛性の併用が産業界においても製品の評価に有用であることを強く支持する。さらに、相関直線が近似していてもプロット(実測値)のバラツキの多いものほど品質評価が劣る傾向が見られることや、かまぼこを調製する際の肉糊への加水や予備加熱後の 90℃加熱により相関直線が一定の傾向で変動することなどの事実から、かまぼこを製造する際の破断強度と破断凹みの変化と品質を管理する指標としても応用できる可能性も考えられる。ただし、この破断強度とゲル剛性の関係は、それらの変動が比較的狭い範囲内で起こることから、この関係のみからすり身の品質を十分に特定することは早計である。現時点においては、同一条件にて調製したゲルの物性を比較する際に、明確な直線関係の相違やプロットのバラツキが見られる場合を除いては、なお従来どおりに官能検査からの品質判定をも採用すべきと考える。

本研究のようにさまざまな予備加熱温度で破断強度と破断凹みの経時変化を追跡することにより、すり身のもつ潜在的なゲル形成力や添加物を含んだ肉糊のゲル形成力を確定できることが明らかであるが、これは従来の品質評価法ではでき

なかった世界に通用するすり身規格を確定することを可能とするかもしれない。これは、現在もなお日米間で協議されている「冷凍すり身の国際規格化の席上」で争点となっている破断強度と破断凹みの測定法(日本側の主張する従来の貫入試験法と米国側の主張するねじりによる試験方法)に関する妥当性の議論よりも、むしろ「何をもってすり身の品質を判定する尺度とするか」ということを論点とすべきであることを示唆している。ただし、この肉糊の破断強度と破断凹みの経時変化を検討する方法は、予備加熱をともなった試料の調製が必要なことから所要時間が長いという不便さがあり産業界では採り入れにくい方法である。それゆえ、破断強度と破断凹みの経時変化と高い相関をもつ簡便な品質判定法を開発する必要がある。

参考文献

- 1) 社団法人 北海道冷凍魚肉協会：冷凍すり身・この十年，北海道冷凍魚肉協会，札幌，1969.
- 2) 西谷喬助：冷凍すり身の誕生と揺籃期．西谷喬助 版，1992.4 .
- 3) Tsuneo Ikeuchi , and Wataru Simizu. Study on cold storage of brayed fish meat for the material of KAMABOKO- I. Effect of setting phenomenon on the jelly-forming ability of frozen brayed fish meat. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 29, 151-156 (1963).
- 4) 清水 亘：水産動物肉に関する研究(第4報)所謂坐りと戻りに就いて．*日水誌*, 12, 165-175 (1944).
- 5) 西谷喬助：多水性魚肉の蛋白変性防止法．特許公報，昭37-97257 (1962).
- 6) 志水 寛：新版魚肉ねり製品(岡田 稔，衣巻豊輔，横関源延 編)，恒星社厚生閣，東京，1981，pp. 42-43.
- 7) 松川雅仁，桜田克彦，新井健一：スケトウダラ塩すり肉のゲル化とミオシン重鎖の多様化に及ぼすピロリン酸塩の影響．*日水誌*, 58, 735-742(1992).
- 8) 松川雅仁，平田史生，木村省二，新井健一：スケトウダラ坐り-加熱ゲルのゲル物性に及ぼすピロリン酸塩の効果．*日水誌*, 62, 94-103(1996).
- 9) 沼倉忠弘，関 伸夫，木村郁夫，豊田恭平，藤田孝夫，高間浩造，新井健一：坐りによる肉糊のゲル形成とミオシンの交差結合反応．*日水誌*, 51, 1559-1565(1985).
- 10) 関 伸夫，宇野秀樹，李 南赫，木村郁夫，豊田恭平，藤田孝夫，新井健一：スケトウダラ筋肉およびすり身中のトランスグルタミナーゼ活性とミオシンBとの反応．*日水誌*, 56, 125-132(1990).
- 11) 添田高彦，渡井口清一郎，須佐康之：トランスグルタミナーゼの機能性及び食品への利用．*食品工業*, 6. 30, pp. 67-72 (1993).

- 12) 豊田恭平：各種外地産魚のすり身適正. *New Food Indusutry*, 29, No. 3, pp. 53-55 (1987).
- 13) 木村郁夫, 重岡律男, 杉本昌明：胞子虫寄生魚肉の加工方法. 特許公報, 平04-45148 (1992).
- 14) Morrissey M.T., Wu J.T., Lin D.D., and An H. : Effect of food grade protease inhibitor on autolysis and gel strength of surimi. *J. Food Sci.*, 58, 1050-1054 (1993).
- 15) 斎藤昌義, 門間美千子, 千國幸一：血漿蛋白質のもつプロテアーゼ阻害活性の食品素材への利用. 日食工誌, 39, 901-906 (1992).
- 16) 戸田義郎, 萩原信秀：かまぼこ類の製造法. 特許公報, 昭59-28396 (1984).
- 17) 生化学事典, 第2版, 東京化学同人, 東京, 1991, pp. 430.
- 18) 西岡不二男：冷凍すり身の品質検査基準. 日水誌, 60, 281-284 (1994).
- 19) 機械工学便覧(基礎編 A3 力学・機械力学), 日本機械学会, pp. A3-43.
- 20) 加藤 登：魚肉の塩摺りの原理と攪拌機の開発に関する研究. 日水誌, 60, 159-165 (1994).
- 21) 沼倉忠弘：スケトウダラ塩ずり肉のゲル形成(坐り)における筋原線維タンパク質の変化に関する研究. 学位論文, 北海道大学, 函館, 1990, pp. 76-80.
- 22) 船津保浩, 細川 一, 南部正一, 新井健一：スケトウダラ肉糊のゲル形成能とミオシン重鎖の多量化に及ぼすソルビトールの影響. 日水誌, 59, 1599-1607 (1993).
- 23) 船津保浩, 新井健一：スケトウダラ肉糊の坐りによるゲル形成とミオシン重鎖の変化に及ぼすpHの影響. 日水誌, 57, 1973-1980 (1991).
- 24) Tyre C. Lanier, Chong M. Lee : *Surimi Technology*. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 130-134 (1992).

- 25) 塚正泰之, 志水 寛, マイワシ肉とマサバ肉の坐り特性. 日水誌, 56, 1105-1112 (1990).
- 26) I. Kimura, M. Sugimoto, K. Toyoda, N. Seki, K. Arai, and T. Fujita : A study on the cross-linking reaction of myosin in kamaboko "suwari" gels. *Nippon SuiSan Gakkaishi*, 57, 1389-1396 (1991).
- 27) S.-H. Kim, J. A. Carpenter, T. C. Lanier, and I. Wicker : Polymerization of beef actomyosin induced by transglutaminase. *J. Food Sci.*, 58, 473-492 (1993).
- 28) Y. Tukamasa, K. Sato, Y. Simizu, C. Imai, M. Sugiyama, Y. Minegishi, and M. Kawabata : ϵ -(γ -Glutamyl) Lysine crosslink formation in sardine myofibril sol during setting at 25°C. *J. Food Sci.*, 58, 785-787 (1993).
- 29) J. W. Park, T. C. Lanier, and D. P. Green : Cryoprotective effect of sugar, polyols, and/or phosphates on Alaska Pollack surimi. *J. Food Sci.*, 53 ; 1-3 (1988).
- 30) 船津保浩, 細川 一, 南部正一, 新井健一 : スケトウダラ肉糊のゲル形成能とミオシン重鎖の多量化に及ぼすソルビトールの影響. 日水誌, 59, 1599-1607 (1993).
- 31) 佐伯宏樹, 昌子 有, 平田史生, 野中道夫, 新井健一 : カツオ, コイおよびスケトウダラの肉糊のゲル化とミオシン重鎖の多量化反応に及ぼすCaCl₂の影響. 日水誌, 58, 2137-2146 (1992).
- 32) 本木正雄, 梅田幸一 : 酵素架橋による制御, 「水産加工とタンパク質の変性制御」(新井健一編), 恒星社厚生閣, 東京, 1991, pp. 59-60.
- 33) 李 南赫, 加藤 登, 照井正三郎, 安永廣作, 新井健一 : 平成4年度日本水産学会秋季大会講演要旨集, pp. 176.
- 34) 西本真一郎, 橋本昭彦, 関 伸夫, 木村郁夫, 豊田恭平, 藤田孝夫, 新井健一 : スケトウダラ肉糊の坐り中に起こるミオシン重鎖とゲル強度の変化に影響する要因. 日水誌, 53, 2011-2020 (1987).

- 35) 阿部洋一, 安永廣作, 北上誠一, 村上由里子, 太田隆男 : 平成7年度日本水産学会春季大会講演要旨集, pp. 284.
- 36) 船津保浩, 加藤 登, 新井健一 : 乳酸により微酸性化したマイワシ肉糊のゲル形成能とミオシン重鎖の多量化能. 日水誌, 59, 1092-1098(1993).
- 36) H. Sakamoto, Y. Kumazawa, S. Toiguchi, K. Seguro, T. Soeda, and M. Motoki : Gel strength enhancement by addition of microbial transglutaminase during onshore surimi manufacture. *J. Food Sci.*, 60, 300-304(1995).
- 38) K. Seguro, Y. Kumazawa, T. Ohtsuka, S. Toiguchi, and M. Motoki : Microbial transglutaminase and ϵ -(γ -glutamyl) lysine crosslink effects on elastic properties of kamaboko gels. *J. Food Sci.*, 60, 305-311(1995).
- 39) T. Asagami, M. Ogiwara, A. Wakameda, and S. F. Noguchi : Effect of microbial transglutaminase on the quality of frozen surimi made from various kinds of fish species. *Fisheries Sci.*, 61, 267-272(1995).
- 40) 戸田義郎 : 血漿粉末の特性と品質改良剤としての利用. フードケミカル, 1986-12, 49-55(1986).
- 41) 戸田義郎 : 蛋白素材としてのプラズマパウダー. *New Food Industry*, 29, 15-19(1987).
- 42) 沼倉忠弘 : スケトウダラ塩ずり肉のゲル形成(坐り)における筋原線維タンパク質の変化に関する研究. 学位論文, 北海道大学, 函館, 1990, pp. 71-73.
- 43) 生化学辞典, 第2版, 東京化学同人, 東京, 1991, pp. 1104.
- 44) 加藤 登, 野崎 恒, 小松一宮, 新井健一 : 冷凍すり身の筋原繊維ATP活性とかまぼこ形成能の関係. 日水誌, 45, 1027-1032(1979).
- 45) 安永廣作, 阿部洋一, 福田 裕 : 平成6年度日本水産学会春季大会講演要旨集, pp. 274.
- 46) 安永廣作, 山澤正勝, 阿部洋一, 北上誠一, 村上由里子 : 平成7年度日本水産学会春季大会講演要旨集, pp. 284.

- 47) E. A. Foegeding, W. R. Dayton, and C. E. Allen : Interaction of myosin-albumin and myosin-fibrinogen to form protein gels. *J. Food Sci.*, 51, 109-112 (1986).
- 48) 六車三治男, 速水紀文, 杉本浩二, 中村豊郎, 沼田正寛, 吉原忠志 : 血液プラズマ分画成分とミオシンBの相互作用. *日食工誌*, 37, 594-601(1990).
- 49) 鮫島實三郎 : 物理化学実験法, 第43版, 裳華房, 東京, 1973, pp. 12-18.
- 50) 河口至商 : 多変量解析入門 I, 第1版, 森北出版, 東京, 1973, pp. 11-14.
- 51) 小林英男 : 材料の破壊と破壊力学, 「先端材料シリーズ 破壊と材料」(日本材料科学会編), 裳華房, 東京, 1989, pp. 1-4.
- 52) 安永廣作, 阿部洋一, 山澤正勝, 新井健一 : 加熱に伴うスケトウダラ肉糊中のミオシン重鎖の変化とTGase製剤の影響. *日水誌*, 62, 659-668(1996).
- 53) K. Weber and M. Osborn: The reliability of molecular weight determination by dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis. *J. Biol. Chem.*, 244, 4406-4412(1962).
- 54) 阿部洋一, 安永廣作, 北上誠一, 村上由里子, 太田隆男, 新井健一 : 平成7年度日本水産学会秋季大会講演要旨集 1995, p. 113.
- 55) 永峰文洋, 松原 久, 石川 哲, 福田 裕 : 青水加研報. 昭和60年度, pp. 61-71(1986).
- 56) 安永廣作, 阿部洋一, 山澤正勝, 新井健一 : 加熱に伴うスケトウダラ肉糊中のミオシン重鎖の変化と牛血漿粉末の影響. *日水誌*, 63, 739-747(1997).
- 57) 安永廣作, 山澤正勝, 阿部洋一, 北上誠一, 村上由里子, 新井健一 : 平成8年度日本水産学会春季大会講演要旨集 1996, p. 175.
- 58) 安永廣作, 山澤正勝, 阿部洋一, 北上誠一, 村上由里子, 新井健一 : 平成8年度日本水産学会春季大会講演要旨集 1996, p. 176.
- 59) 阿部洋一, 安永廣作, 北上誠一, 村上由里子, 太田隆男, 新井健一 : 平成8年度日本水産学会春季大会講演要旨集 1996, p. 175.

- 60) 小山次郎, 竹内敬人, 堀内忠郎, 山科郁男, 山羽 力: レーニンジャーの新生化学(上), 第7版, 廣川書店, 東京, 1987, pp. 198-201.
- 61) 荒井綜一: 食品・栄養・薬学のための蛋白質の修飾, 第1版, 学会出版センター, 東京, 1984, pp. 104-107.

要 旨

トランスグルタミナーゼ製剤および牛血漿粉末を添加した 練り製品の品質に関する研究

弾力が強く歯切れの良い食感をもつかまぼこを業界用語で“あしが良い”と表現し、かまぼこの重要な評価要素となっている。この肉糊の弾力形成はミオシン重鎖の多量化反応と関連し、その反応は魚肉に内在するトランスグルタミナーゼ(TGase)が関与するという説が提唱され、これに応えるかのように微生物起源のTGaseを主成分とする製剤(TGase製剤)がかまぼこの品質改良剤として市販された。一方、近年パシフィック・ホワイティングの冷凍すり身を製品化するにあたり利用された牛血漿粉末も、かまぼこの弾力の増強効果があるとされ、その効果は魚に寄生した粘液胞子虫に由来するプロテアーゼ活性を阻害(抑制)するためという説や血漿中に含まれるTGaseによるゲル化促進の可能性が考えられている。しかし、これらの添加物の有用性が広く期待されているにもかかわらず、かまぼこの品質に及ぼす影響の詳細や、効果を発揮させるために必要な使用条件については十分な検討がなされておらず、産業分野における評価は未だに明確でない現状にある。

そこで本研究では、主に産業的視野に立ち、市販されているTGase製剤または牛血漿粉末をスケトウダラ冷凍すり身から得た肉糊に添加した後、系統的に温度と時間を変化させてかまぼこを調製し、それらの添加物がかまぼこの弾力に及ぼす影響を力学的に評価する手法を用いて現象論的に検討することを目的とした。

本論文は以下の8章から成っている。

第1章においては、冷凍すり身の産業界における概況と問題点を提起し、本研究論文の位置付けを明らかにした。

第2章においては、スケトウダラ冷凍すり身から得た肉糊にTGase製剤を添加して、様々な温度と時間の条件下で予備加熱をした後、90℃加熱によりかまぼこ(二段加熱ゲル)を作り、その破断強度と破断凹みに及ぼす影響を予備加熱時間との関係において検討した。その結果、TGase製剤の添加によって破断強度は増強されるが、無添加のものとは明らかに異質なゲルとなることを見出した。

第3章においては、様々な等級のすり身からTGase製剤を添加して二段加熱ゲルを調製し、冷凍すり身の品質の違いに対するTGase製剤添加の影響を検討した。その結果、

TGase製剤の添加による弾力の増強効果を得るには制約があり、また等級の劣るすり身に添加して得られる弾力は、等級の優れたすり身(無添加)から得られる二段加熱ゲルの弾力には及ばないことが明らかになった。

第4章においては、冷凍すり身から得た肉糊に牛血漿粉末を添加して、系統的に変化させた予備加熱条件下で二段加熱ゲルを作り、破断強度と破断凹みに及ぼす影響を予備加熱時間との関係で検討した。その結果、牛血漿粉末の添加によって破断強度と破断凹みは増強され、かつ無添加のものに類似した品質となることを見出した。

第5章においては、冷凍すり身の品質の違いに対する牛血漿粉末添加の影響を検討した。その結果、牛血漿粉末を添加した場合も弾力の改良効果に限界があり、等級の優れたすり身からのものには及ばないことが明らかになった。

第6章においては、TGase製剤または牛血漿粉末を添加して調製した二段加熱ゲルを破断強度とゲル剛性との関係から比較検討した。その結果、添加したゲルと無添加のゲルの破断強度とゲル剛性との間には特有の相関が在り、その関係から両添加物によるゲル物性の増強効果には明らかな差異が認められること、およびそれらの識別が可能となることを見出した。

第7章においては、TGase製剤または牛血漿粉末を添加して調製した予備加熱ゲルと二段加熱ゲルとについて、それぞれの加熱段階で起こる破断強度と破断凹みの変化を無添加の場合と比較検討した。その結果、添加によるゲル物性への影響はそれぞれ予備加熱段階で特徴的に起こり、無添加のものとはゲル中におけるタンパク質間の化学結合の種類と数(領域)が異なること、また、二段目の加熱において形成されるタンパク質間の化学結合は予備加熱時に起こるものと異なり、その大部分を占める非共有性の結合がゲル物性の増強に大きく寄与していると推定された。

次いで総括においては、本論文全体にわたるまとめをおこなった。

本研究の成果は、①スケトウダラ冷凍すり身からかまぼこを製造するにあたり、市販の品質改良剤を安易に利用することに対して大きな問題を投げかけたこと、②スケトウダラの肉糊が本来有するゲル形成能と添加物による物性の増強能とは本質的に異なる可能性があるため、添加物の使用に際しては慎重な対応が必要であること、③肉糊のゲル化が温度に依存する化学反応であることから、肉糊のゲル形成力を実用的に評価する上で温度と時間によるゲル形成力の動的な変化を追跡することが必要であり、かつ添加物の至適な使用条件を見出すためや優れた品質のかまぼこを生産するために重要であることを示したことにある。

A Study on the Quality of Kamaboko Gel added with Microbial Transglutaminase or Bovine Plasma Protein.

It is well-known that elasticity is an essential property for high quality of salted surimi-based product (kamaboko gel). Such property of kamaboko gel with more preferable texture on eating is termed as "being superior in ASHI" in the Japanese business field.

Recently, it has been found that the development of the elastic property of kamaboko gel largely depend on the progress rate of the cross-linking reaction between the myosin heavy chains in the salt-ground meat from frozen surimi, which is induced by transglutaminase (TGase). Concurrent with these findings, Ajinomoto Co. developed a food additive containing microbial TGase for improving the quality of kamaboko gel, and put this on the market.

On the other hand, the food additive bovine plasma powder has been widely applied to improve the quality of frozen surimi from Pacific whiting hake. It has been believed that the plasma protein inhibited the proteolysis of the myofibrillar protein in the surimi put to the proteolytic enzyme from parasites in the surimi, and there is another possibility that transglutaminase in the plasma specimen may play a role on the cross linking process between myosin heavy chains. In addition, bovine plasma powder was used to improve the quality of kamaboko gel in the market. However, studies on the effectiveness and optimal condition of the above additives mentioned for the kamaboko gel formation have been insufficient. Thus, this author have investigated the effects of microbial TGase and bovine plasma on heat-induced gelation profiles of walleye pollack salt-ground meat from a view point of industrial field.

This doctoral thesis is composed of eight chapters as follows:

The first chapter includes a description of the general topics of walleye pollack frozen surimi and the surimi industry. In addition, background and the purpose of this study on the kamaboko production industry are described.

In the second chapter, the breaking strength and breaking strain of kamaboko gels were investigated. The gels were prepared from walleye

pollack frozen surimi, through preheating at a set temperature between 10 and 80°C for varied duration in the presence and absence of a food additive containing TGase, and changes in breaking strength also with the breaking strain were investigated as a function of preheating time. The results indicate that the addition of TGase reinforced the gel properties, although the quality of the kamaboko gel treated with the additive was evidently different than that without the additive treatment.

In the third chapter, the effect of the initial grades of surimi was investigated. On applying an additive containing TGase, kamaboko gels were prepared from six lots of frozen surimi of various grades through preheating at 25°C or 40°C for various periods of time. The results indicate that the addition of TGase reinforced the gel properties of all kamaboko gels, but the quality of kamaboko gel from the low grade surimi formed with TGase was not comparable with that from the high grade surimi formed without the TGase.

In the fourth chapter, kamaboko gels were prepared by adding a food additive, bovine plasma powder, through preheating at a set temperature between 10°C and 80°C, and changes in the breaking strength and the breaking strain were measured as a function of the preheating time. The results indicate that the addition of bovine plasma powder reinforced the gel properties. In general, the quality of kamaboko gel was found to be very similar to that of ordinary kamaboko on the market.

In the fifth chapter, six lots of frozen surimi of various grades were used to prepare kamaboko gels with and without bovine plasma powder through preheating at 25°C and 40°C. The results indicate that the bovine plasma powder reinforced the gel properties of the kamaboko gel. The quality of kamaboko gel formed with bovine plasma powder was similar to that of ordinary kamaboko on the market. However, the kamaboko gel formed from low grade frozen surimi with bovine plasma powder was still remained inferior to that of the highest grade surimi prepared without adding bovine plasma powder.

In the sixth chapter, on the basis of above mentioned data, the characteristic nature of the kamaboko gels with an additive containing TGase or bovine plasma powder are compared by examining the relationship between the breaking strength and the gel stiffness. The results indicate that a positive correlation is found between the breaking strength and the gel stiffness with a high correlation coefficient. Such a linear

relationship of the kamaboko gels formed with bovine plasma powder agree well with that formed without any additives however did not agree with the additive containing TGase. It also suggested that the quality of kamaboko gels produced with a food additive containing TGase is evidently different and heterogeneous compared to gels treated with bovine plasma powder and gel with no additive by comparison between the correlation of the breaking strength and the gel stiffness.

In the seventh chapter, the effects of the food additives as above mentioned on the gelation profiles were further investigated by examining the breaking strength and the breaking strain during the preheating and subsequent 90 °C heating steps, respectively. The results of the experiment show that the preheating time dependent gelation profiles observed at 25°C and 40°C were characteristically different among the respective salt-ground meats with and without the food additives. These results suggest that the possible type and number (or region) of binding forces between myofibrillar proteins in the gel contributing to the gel formation presumably differed among the respective gels. Moreover, the change in the gel properties occurred during the 90°C heating for 30 minutes depended predominantly on the formation of numerous non-covalent type bonds between myofibrillar proteins, because no further change in the gel was found as measured by SDS-poly acrylamide gel electrophoresis.

In the final chapter, a summary of this study is given.

From the results of this study, it must be emphasized that there are still some problems that require solving before the easy using food additives such as the controlling reagent can be readily used to improve for the quality of kamaboko, because the reinforcing mechanism caused by the food additive might be principally different from that of native gel without the same additive.

It should also be reevaluated that the gelation of the salt-ground meat is dependent on temperature and the duration of heating. It is important to examine the dynamic changes of the gel properties as a function of the reacting conditions, because this data will help to reveal optimal conditions to produce a superior kamaboko.

謝 辞

本論文の作成にあたりまして、東京水産大学 食品生産学科 磯 直道 教授より有益なるご指導とご校閲を賜りました。ここに記して深甚なる謝意を表します。また、本研究の遂行に際し、有益なるご助言・ご指導を賜りました 酪農学園大学 大学院酪農学研究科 新井健一 教授 に心から謝意を表します。さらに本論文をご校閲いただき、有益なるご助言を賜りました東京水産大学 食品生産学科 田中宗彦 教授、同大学 食品生産工学科 三堀友雄 教授、ならびに同大学 食品生産化学科 小川廣男 助教授 に謝意を表します。

また、本研究の遂行にあたり、多大なご協力をいただいた 水産庁中央水産研究所 加工流通部 安永廣作 氏、全国冷凍すり身協会技術研究所 北上誠一 室長、村上由里子 氏、貴重な資料をご提供いただいた 北海道大学 水産学部 佐伯宏樹 助教授、(株)茨木屋 代表取締役社長 池内常郎 博士、太陽化学(株)応用研究所の諸氏、ご鞭撻をいただいた (株)日本食品開発研究所 故・田中達郎 博士、太田隆男 博士 ならびに 京都大学食糧科学研究所 所長 森 友彦 教授 に心よりお礼申し上げます。最後に、本研究の遂行にご配慮いただいた (株)阿部十良商店 志賀泰次 社長 はじめ 役職員各位、ならびに冷凍すり身の発展に寄与された先達の方々に感謝申し上げます。